

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-229192

(P2002-229192A)

(43) 公開日 平成14年8月14日 (2002.8.14)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
G 0 3 F 7/004	5 0 3	G 0 3 F 7/004	5 0 3 A 2 H 0 2 5
C 0 8 K 5/45		C 0 8 K 5/45	4 C 0 2 3
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	4 J 0 0 2
G 0 3 F 7/038	5 0 1	G 0 3 F 7/038	5 0 1
7/039	6 0 1	7/039	6 0 1
審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 54 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-27408(P2001-27408)

(22) 出願日 平成13年2月2日 (2001.2.2)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 江幡 敏

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(72) 発明者 白井 信志

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(74) 代理人 100100985

弁理士 福沢 俊明

最終頁に続く

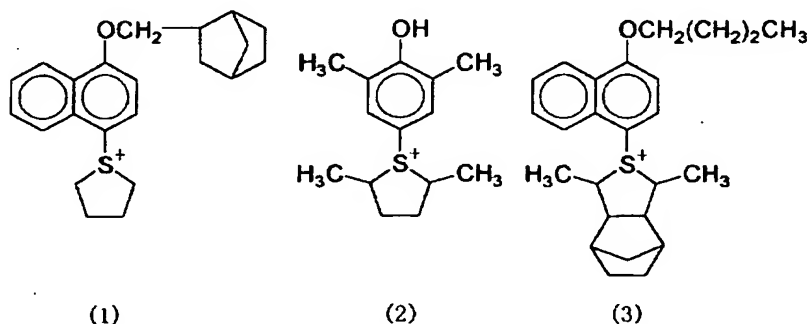
## (54) 【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物

## (57) 【要約】

【課題】 特にA r Fエキシマレーザー（波長193 nm）に代表される遠紫外線に対する透明性が高く、しかも感度、解像度、パターン形状等に優れるポジ型およびネガ型の感放射線性樹脂組成物をもたらす新規な感放射線性酸発生剤、並びに該感放射線性酸発生剤を含有するポジ型およびネガ型の感放射線性樹脂組成物を提供する。

\* 【解決手段】 感放射線性酸発生剤は、スルホニウムカチオンが下記式（1）、式（2）または式（3）で表され、カウンターアニオンがC<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>である化合物等に代表される。ポジ型感放射線性樹脂組成物は、該感放射線性酸発生剤および酸解離性基含有樹脂を含有し、ポジ型感放射線性樹脂組成物は、該感放射線性酸発生剤、アルカリ可溶性樹脂および架橋剤を含有する。

\* 【化1】

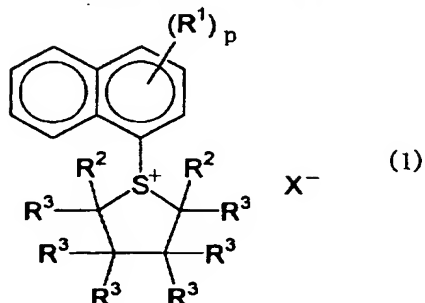


【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表される化合物から\*

\*なる感放射線性酸発生剤。

【化1】

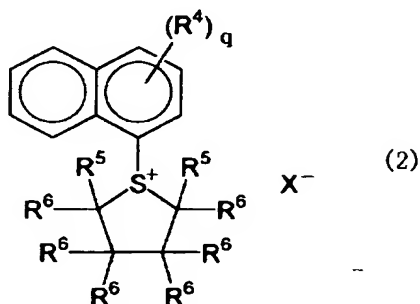


〔一般式(1)において、 $R^1$  は水酸基、炭素数1~10の直鎖状、分岐状もしくは環状の1価の炭化水素基、 $-OR^a$  基または $-COOR^a$  基(但し、 $R^a$  は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を示す。)を示し、 $p$  は0~7の整数であり、各 $R^2$  は相互に独立に炭素数1~10の直鎖状、分岐状もしくは環状の1価の炭化水素基を示し、各 $R^3$  は相互に独立に水素原子または炭素数1~10の直鎖状、分岐状もしくは環状の1価の炭化水素基を示し、 $X^-$  はスルホン酸アニオンを示す。]

【請求項2】 請求項1記載の一般式(1)で表される化合物であって、かつ $R^1$  が $n$ -ブトキシ基であり、 $p$  が1であり、2個の $R^2$  がメチル基であり、6個の $R^3$  が水素原子であり、 $X^-$  が $C_4F_9SO_3^-$  である化合物からなる感放射線性酸発生剤。

【請求項3】 下記一般式(2)で表される化合物からなる感放射線性酸発生剤。

【化2】

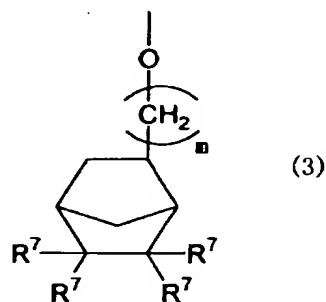


〔一般式(2)において、 $R^4$  は $-OR^b$  基または $-COOR^b$  基(但し、 $R^b$  は炭素数5~20の有橋脂環式骨格を有する1価の基を示す。)を示し、 $q$  は0~7の整数であり、各 $R^5$  および各 $R^6$  は相互に独立に水素原子または炭素数1~10の直鎖状、分岐状もしくは環状の1価の炭化水素基を示し、 $X^-$  はスルホン酸アニオンを示す。]

【請求項4】 請求項3記載の一般式(2)で表される化合物であって、かつ $R^4$  が下記一般式(3)で表される基であり、 $q$  が1であり、2個の $R^5$  および6個の $R^6$  が水素原子であり、 $X^-$  が $C_4F_9SO_3^-$  である化

合物からなる感放射線性酸発生剤。

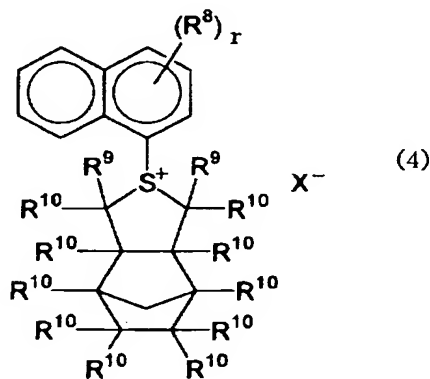
【化3】



〔一般式(3)において、各 $R^7$  は相互に独立に水素原子または炭素数1~10の直鎖状、分岐状もしくは環状の1価の炭化水素基を示し、 $m$  は0~6の整数である。]

【請求項5】 下記一般式(4)で表される化合物からなる感放射線性酸発生剤。

【化4】



〔一般式(4)において、 $R^8$  は水酸基、炭素数1~10の直鎖状、分岐状もしくは環状の1価の炭化水素基、 $-OR^c$  基または $-COOR^c$  基(但し、 $R^c$  は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状の1価の炭化水素基を示す。)を示し、 $r$  は0~7の整数であり、各 $R^9$  および各 $R^{10}$  は相互に独立に水素原子または炭素数1~10の直鎖状、分岐状もしくは環状の1価の炭化水素基を示し、 $X^-$  はスルホン酸アニオンを示す。]

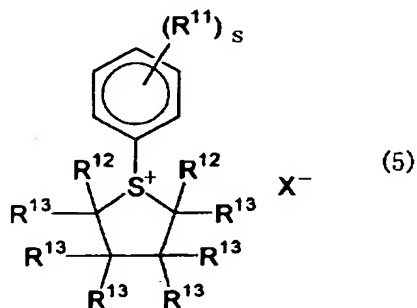
【請求項6】 請求項5記載の一般式(4)で表される化合物であって、かつ $R^8$  が $n$ -ブトキシ基であり、 $r$

3

が1であり、2個の $R^9$  および10個の $R^{10}$ が水素原子であり、 $X^-$  が $C_4F_9SO_3^-$ である化合物からなる感放射線性酸発生剤。

【請求項7】 下記一般式(5)で表される化合物からなる感放射線性酸発生剤。

【化5】

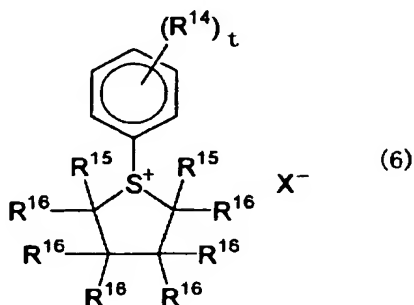


〔一般式(5)において、 $R^{11}$ は水酸基、炭素数1~10の直鎖状、分岐状もしくは環状の1価の炭化水素基、 $-OR^d$ 基または $-COOR^d$ 基(但し、 $R^d$ は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を示す。)を示し、 $s$ は0~5の整数であり、各 $R^{12}$ は相互に独立に炭素数1~10の直鎖状、分岐状もしくは環状の1価の炭化水素基を示し、各 $R^{13}$ は相互に独立に水素原子または炭素数1~10の直鎖状、分岐状もしくは環状の1価の炭化水素基を示し、 $X^-$ はスルホン酸アニオンを示す。]

【請求項8】 請求項7記載の一般式(5)で表される化合物であって、かつ $R^{11}$ が水酸基であり、 $s$ が1であり、2個の $R^{12}$ がメチル基であり、6個の $R^{13}$ が水素原子であり、 $X^-$ が $C_4F_9SO_3^-$ である化合物からなる感放射線性酸発生剤。

【請求項9】 下記一般式(6)で表される化合物からなる感放射線性酸発生剤。

【化6】

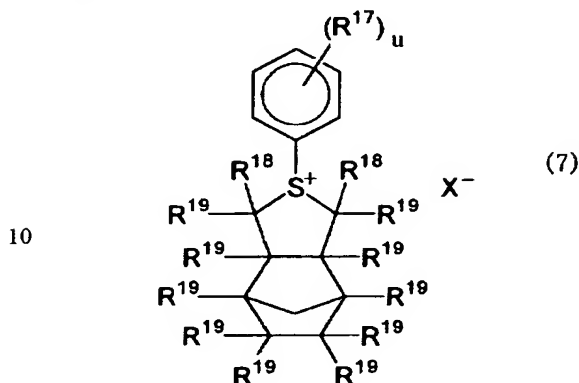


〔一般式(6)において、 $R^{14}$ は $-OR^e$ 基または $-COOR^e$ 基(但し、 $R^e$ は炭素数5~20の有橋脂環式骨格を有する1価の基を示す。)を示し、 $t$ は0~5の整数であり、各 $R^{15}$ および各 $R^{16}$ は相互に独立に水素原子または炭素数1~10の直鎖状、分岐状もしくは環状の1価の炭化水素基を示し、 $X^-$ はスルホン酸アニオンを示す。]

4

【請求項10】 下記一般式(7)で表される化合物からなる感放射線性酸発生剤。

【化7】



〔一般式(7)において、 $R^{17}$ は水酸基、炭素数1~10の直鎖状、分岐状もしくは環状の1価の炭化水素基、 $-OR^f$ 基または $-COOR^f$ 基(但し、 $R^f$ は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状の1価の炭化水素基を示す。)を示し、 $u$ は0~5の整数であり、各 $R^{18}$ および各 $R^{19}$ は相互に独立に水素原子または炭素数1~10の直鎖状、分岐状もしくは環状の1価の炭化水素基を示し、 $X^-$ はスルホン酸アニオンを示す。]

【請求項11】 (A) 請求項1~10の何れかに記載の化合物の群から選ばれる少なくとも1種からなる感放射線性酸発生剤、並びに (B) 酸解離性基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸解離性基が解離したときにアルカリ可溶性となる樹脂を含有することを特徴とするポジ型感放射線性樹脂組成物。

【請求項12】 (A) 請求項1~10の何れかに記載の化合物の群から選ばれる少なくとも1種からなる感放射線性酸発生剤、(C) アルカリ可溶性樹脂、並びに

(D) 酸の存在下でアルカリ可溶性樹脂を架橋しうる化合物を含有することを特徴とするネガ型感放射線性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

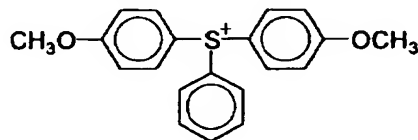
【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、KrFエキシマレーザあるいはArFエキシマレーザに代表される遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線の如き各種の放射線を使用する微細加工に有用な化学増幅型レジストとして好適に使用することができるポジ型およびネガ型の感放射線性樹脂組成物に関する。

【0002】

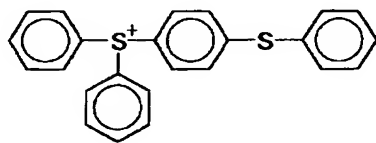
【従来の技術】集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、より高い集積度を得るために、最近では0.20μm以下のレベルでの微細加工が可能な

リンググラフィー技術が必要とされている。しかし、従来のリンググラフィープロセスでは、一般に放射線としてi線等の近紫外線が用いられているが、この近紫外線では、サブクォーターミクロンレベルの微細加工が極めて困難であると言われている。そこで、0.20 $\mu$ m以下のレベルでの微細加工を可能とするために、より波長の短い放射線の利用が検討されている。このような短波長の放射線としては、例えば、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、X線、電子線等を挙げることができるが、これらのうち、特にKrFエキシマレーザー（波長248nm）あるいはArFエキシマレーザー（波長193nm）が注目されている。このようなエキシマレーザーによる照射に適した感放射線性樹脂組成物として、酸解離性官能基を有する成分と放射線の照射（以下、「露光」という。）により酸を発生する感放射線性酸発生剤による化学増幅効果を利用したレジスト（以下、「化学増幅型レジスト」という。）が数多く提案されている。このような化学増幅型レジストにおいては、感放射線性酸発生剤がレジストとしての



(8-3)

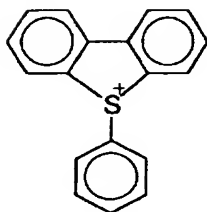
【0005】



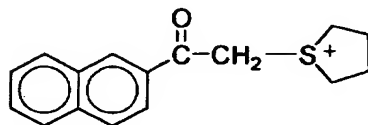
(8-5)

【0006】

【化11】

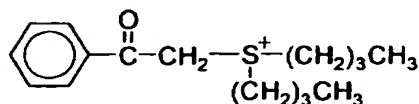


(8-7)



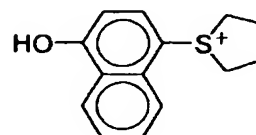
(8-8)

40



(8-9)

※

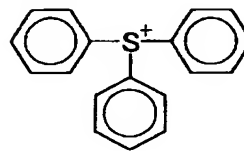


(8-10)

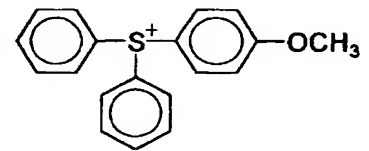
機能に大きな影響を及ぼすことが知られており、今日では、露光による酸発生量子収率が高く、感度が比較的高いなどの理由から、オニウム塩化合物が化学増幅レジストの感放射線性酸発生剤として広く使用されている。オニウム塩化合物からなる感放射線性酸発生剤は、オニウムカチオンとカウンターアニオンとで構成されており、その構造については既に幅広い検討がなされてきている。ここで、代表的なオニウムカチオンを下記式(8-1)～(8-18)に示す。

【0003】

【化8】



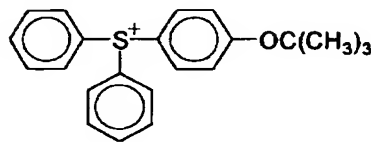
(8-1)



(8-2)

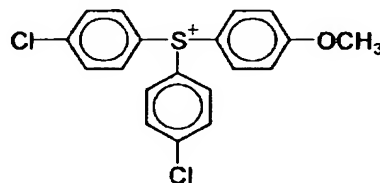
【0004】

【化9】



(8-4)

\* \* 【化10】

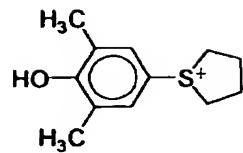


(8-6)

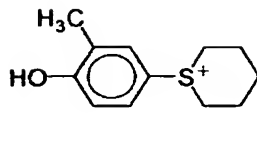
※ 【0007】

【化12】

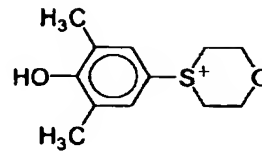
【0008】



(8-11)



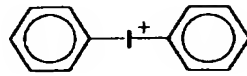
(8-12)



(8-13)

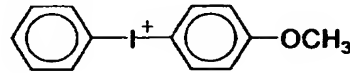
\* \* 【化13】

【0009】



(8-14)

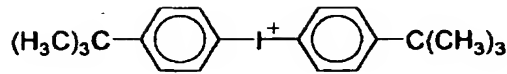
※ ※ 【化14】



(8-15)

【0010】

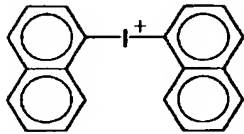
【化15】



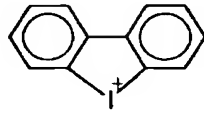
(8-16)

【0011】

【化16】



(8-17)



(8-18)

【0012】また、オニウム塩化合物のカウンターアニオンとしては、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3^-$ 等の超強酸性スルホン酸アニオン類のほか、無機酸アニオン類、芳香族スルホン酸アニオン類、脂肪族スルホン酸アニオン類等を挙げることができる。オニウムカチオンは、露光時の酸発生の量子効率を支配するのみならず、オニウム塩化合物の性状、例えば、レジスト用溶剤への溶解度、融点、熱分解温度、酸拡散制御剤など種々のレジスト用添加剤に対する化学的安定性、レジストの樹脂成分との親和性などを左右し、化学増幅型レジストとしての機能に大きな影響を及ぼすことが知られている。しかしながら、前記公知のオニウム塩化合物は、化学増幅型レジストに対する全ての要求を満足できるわけではない。即ち、トリアリールスルホニウム塩は、特にArFエキシマレーザー（波長193nm）に代表される遠紫外線領域での吸収が大きく、解像度が低下しやすいという欠点を有し、必ずしも量子効率、感度の面で十分とはいえない。これらに加え、前記公知のオニウム塩化合物は、結晶性および極性がともに比較的高いため、レジスト溶液中でマイクロ結晶を形成し、レジスト溶液の保存時に異物が発生しやすい傾向もある。また、化学増幅型レジストでは、露光により発生

する酸のレジスト被膜中における拡散現象を制御し、非露光領域における好ましくない化学反応を抑制する作用を有する成分として、酸拡散制御剤を添加することが多い。このような酸拡散制御剤としてはアミン、アミドなどに代表される含窒素化合物が多く用いられているが、前記公知のオニウム塩化合物は、非露光下でもレジスト溶液中で該含窒素化合物と徐々に暗反応して分解するものが多く、レジスト溶液の保存時に次第に感度の低下を招くなどの問題がある。さらに、ArFエキシマレーザー（波長193nm）に感応するレジスト中に含まれる樹脂成分としては、対応する遠紫外線領域での透明性の観点から、主として酸解離性基で保護された脂環式樹脂が用いられている。一般に、これらの脂環式樹脂は極性の低いものが多く、感放射線性酸発生剤に比較的高いスルホニウム塩を使用した場合、樹脂成分との親和性が乏しいため、レジスト被膜中で該スルホニウム塩の分布に偏りを生じ、ひいてはパターン形状の不良化の一因となることも指摘されている。そこで、半導体素子における微細化の進行に対応しうる技術開発の観点から、特にArFエキシマレーザー（波長193nm）に代表される遠紫外線に適応可能であり、放射線に対する透明性が高く、しかもレジストとしての基本物性に優れた化学増幅型レジストとして有用な感放射線性樹脂組成物における感放射線性酸発生剤の開発が重要な課題となっている。

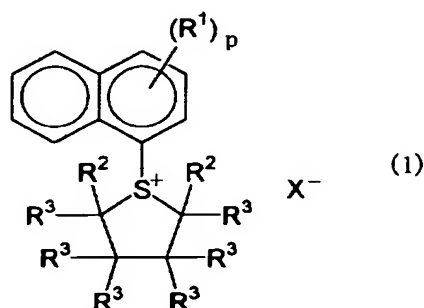
【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、特にArFエキシマレーザー（波長193nm）に代表される遠紫外線に対する透明性が高く、感度、解像度がともに優れるとともに、レジスト溶液の保存時に暗反応や異物の発生を来すことがなく、しかもパターン形状等のレジストとしての基本物性に優れるポジ型およびネガ型の感放射線性樹脂組成物をもたらしうる新規な感放射線性酸発生剤、並びに該感放射線性酸発生剤を含有するポジ型およびネガ型の感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明によると、前記課題は、第一に、下記一般式(1)で表される化合物からなる感放射線性酸発生剤

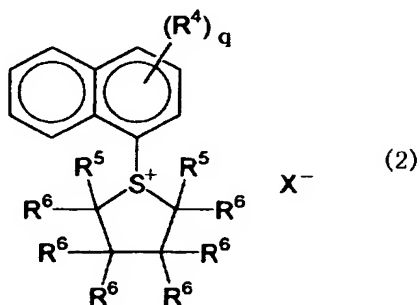
\*【0015】  
【化17】



【0016】〔一般式(1)において、R¹は水酸基、炭素数1~10の直鎖状、分岐状もしくは環状の1価の炭化水素基、-OR<sup>°</sup>基または-COOR<sup>°</sup>基(但し、R<sup>°</sup>は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を示す。)を示し、pは0~7の整数であり、各R²は相互に独立に炭素数1~10の直鎖状、分岐状もしくは環状の1価の炭化水素基を示し、各R³は相互に独立に水素原子または炭素数1~10の直鎖状、分岐状もしくは環状の1価の炭化水素基を示し、X⁻はスルホン酸アニオンを示す。〕によって達成される。

【0017】本発明によると、前記課題は、第二に、下記一般式(2)で表される化合物からなる感放射線性酸発生剤

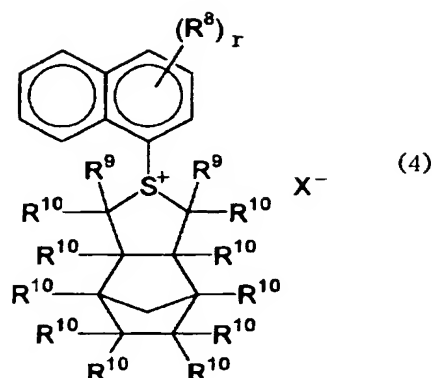
【0018】  
【化18】



【0019】〔一般式(2)において、R⁴は-OR<sup>°</sup>基または-COOR<sup>°</sup>基(但し、R<sup>°</sup>は炭素数5~20の有橋脂環式骨格を有する1価の基を示す。)を示し、qは0~7の整数であり、各R⁵および各R⁶は相互に独立に水素原子または炭素数1~10の直鎖状、分岐状もしくは環状の1価の炭化水素基を示し、X⁻はスルホン酸アニオンを示す。〕によって達成される。

【0020】本発明によると、前記課題は、第三に、下記一般式(4)で表される化合物からなる感放射線性酸発生剤

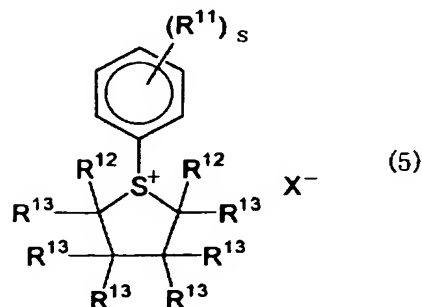
【0021】  
【化19】



【0022】〔一般式(4)において、R⁸は水酸基、炭素数1~10の直鎖状、分岐状もしくは環状の1価の炭化水素基、-OR<sup>°</sup>基または-COOR<sup>°</sup>基(但し、R<sup>°</sup>は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状の1価の炭化水素基を示す。)を示し、rは0~7の整数であり、各R⁹および各R¹⁰は相互に独立に水素原子または炭素数1~10の直鎖状、分岐状もしくは環状の1価の炭化水素基を示し、X⁻はスルホン酸アニオンを示す。〕によって達成される。

【0023】本発明によると、前記課題は、第四に、下記一般式(5)で表される化合物からなる感放射線性酸発生剤

【0024】  
【化20】



【0025】〔一般式(5)において、R¹¹は水酸基、炭素数1~10の直鎖状、分岐状もしくは環状の1価の炭化水素基、-OR<sup>°</sup>基または-COOR<sup>°</sup>基(但し、

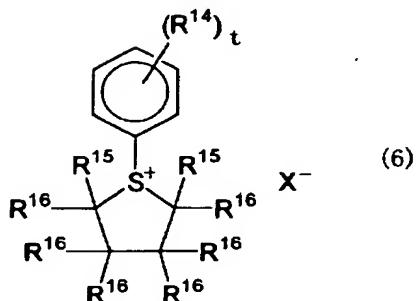
11

$R^d$  は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を示す。)を示し、 $s$ は0～5の整数であり、各 $R^{12}$ は相互に独立に炭素数1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状の1価の炭化水素基を示し、各 $R^{13}$ は相互に独立に水素原子または炭素数1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状の1価の炭化水素基を示し、 $X^-$ はスルホン酸アニオンを示す。)によって達成される。

【0026】本発明によると、前記課題は、第五に、下記一般式(6)で表される化合物からなる感放射線性酸発生剤

【0027】

【化21】

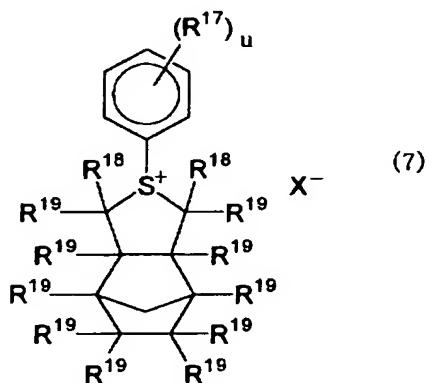


【0028】〔一般式(6)において、 $R^{14}$ は $-OR^*$ 基または $-COOR^*$ 基(但し、 $R^*$ は炭素数5～20の有橋脂環式骨格を有する1価の基を示す。)を示し、 $t$ は0～5の整数であり、各 $R^{15}$ および各 $R^{16}$ は相互に独立に水素原子または炭素数1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状の1価の炭化水素基を示し、 $X^-$ はスルホン酸アニオンを示す。)によって達成される。

【0029】本発明によると、前記課題は、第六に、下記一般式(7)で表される化合物からなる感放射線性酸発生剤。

【0030】

【化22】



【0031】〔一般式(7)において、 $R^{17}$ は水酸基、炭素数1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状の1価の炭化水素基、 $-OR^f$ 基または $-COOR^f$ 基(但し、 $R^f$ は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状の1価の炭化水素基を示す。)を示し、 $u$ は0～5の整数であり、各 $R^{18}$ および各 $R^{19}$ は相互に独立に水素原子ま

12

たは炭素数1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状の1価の炭化水素基を示し、 $X^-$ はスルホン酸アニオンを示す。)によって達成される。

【0032】本発明によると、前記課題は、第七に、

(A) 前記一般式(1)、一般式(2)、一般式(4)、一般式(5)、一般式(6)または一般式

(7)で表される化合物の群から選ばれる少なくとも1種からなる感放射線性酸発生剤、並びに(B)酸解離性基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸解離性基が解離したときにアルカリ可溶性となる樹脂を含有することを特徴とするポジ型感放射線性樹脂組成物によって達成される。

【0033】本発明によると、前記課題は、第八に、

(A) 前記一般式(1)、一般式(2)、一般式(4)、一般式(5)、一般式(6)または一般式

(7)で表される化合物の群から選ばれる少なくとも1種からなる感放射線性酸発生剤、(C)アルカリ可溶性樹脂、並びに(D)酸の存在下でアルカリ可溶性樹脂を架橋する化合物を含有することを特徴とするネガ型感放射線性樹脂組成物によって達成される。

【0034】以下、本発明を詳細に説明する。

#### 感放射線性酸発生剤

本発明の感放射線性酸発生剤は、前記一般式(1)で表される化合物(以下、「酸発生剤(A1)」という。)、前記一般式(2)で表される化合物(以下、「酸発生剤(A2)」という。)、前記一般式(4)で表される化合物(以下、「酸発生剤(A4)」という。)、前記一般式(5)で表される化合物(以下、「酸発生剤(A5)」という。)、前記一般式(6)で表される化合物(以下、「酸発生剤(A6)」という。)、または前記一般式(7)で表される化合物(以下、「酸発生剤(A7)」という。)からなる。以下、これらの酸発生剤について説明する。

【0035】-酸発生剤(A1)-

一般式(1)において、 $R^1$ の炭素数1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状の1価の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $i$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、 $t$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基、ネオペンチル基、 $n$ -ヘキシル基、 $n$ -ヘプチル基、 $n$ -オクチル基、2-エチルヘキシルオキシ基、 $n$ -ノニル基、 $n$ -デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を挙げることができる。これらの炭化水素基のうち、 $n$ -ブチル基、 $n$ -ヘキシル基、 $n$ -オクチル基、 $n$ -デシル基等が好ましい。

【0036】また、 $R^1$ の $-OR^*$ 基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、 $n$ -プロポキシ基、 $i$ -プロポキシ基、 $n$ -ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、 $t$ -ブトキシ基、 $n$ -ペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、 $n$ -ヘキシル

オキシ基、*n*-ヘプチルオキシ基、*n*-オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、*n*-ノニルオキシ基、*n*-デシルオキシ基、*n*-ドデシルオキシ基、*n*-テトラデシルオキシ基、*n*-ヘキサデシルオキシ基、*n*-オクタデシルオキシ基、*n*-エイコシルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等を挙げることができる。これらの-OR<sup>\*</sup>基のうち、*n*-ブトキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、*n*-オクチルオキシ基、*n*-デシルオキシ基、*n*-ドデシルオキシ基等が好ましい。

【0037】また、R<sup>1</sup>の-COOR<sup>\*</sup>基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-プロポキシカルボニル基、*i*-プロポキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基、2-メチルプロポキシカルボニル基、1-メチルプロポキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基、*n*-ペンチルオキシカルボニル基、ネオペンチルオキシカルボニル基、*n*-ヘキシルオキシカルボニル基、*n*-ヘプチルオキシカルボニル基、*n*-オクチルオキシカルボニル基、2-エチルヘキシルオキシカルボニル基、*n*-ノニルオキシカルボニル基、*n*-デシルオキシカルボニル基、*n*-ドデシルオキシカルボニル基、*n*-テトラデシルオキシカルボニル基、*n*-ヘキサデシルオキシカルボニル基、*n*-オクタデシルオキシカルボニル基、*n*-エイコシルオキシカルボニル基、シクロペンチルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基等を挙げることができる。これらの-COOR<sup>\*</sup>基のうち、メトキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基、*n*-ヘキシルオキシカルボニル基、*n*-オクチルオキシカルボニル基、*n*-デシルオキシカルボニル基、*n*-ドデシルオキシカルボニル基等が好ましい。

【0038】一般式(1)におけるR<sup>1</sup>としては、特に、*n*-ブチル基、*n*-ブトキシ基、*n*-デシルオキシ基等が好ましい。また、一般式(1)における*p*としては、1が好ましい。一般式(1)において、各R<sup>1</sup>はナ\*

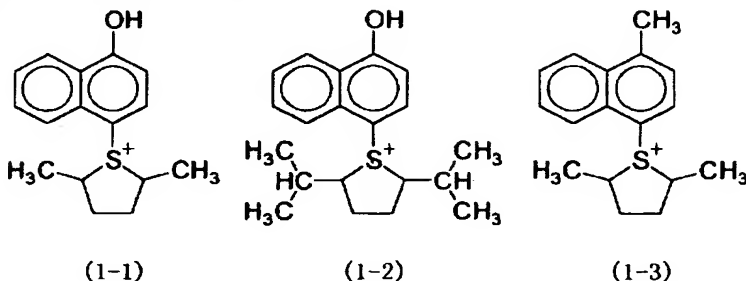
\*フタレン環の適宜の位置(但し、イオウ原子が結合している炭素原子を除く。)に結合することができるが、1個のR<sup>1</sup>の結合位置は式中のイオウ原子に対して4-位が好ましい。

【0039】一般式(1)において、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>の炭素数1~10の直鎖状、分岐状もしくは環状の1価の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を挙げることができる。一般式(1)において、R<sup>2</sup>としては、水素原子、メチル基、*i*-プロピル基等が好ましく、またR<sup>3</sup>としては、水素原子が好ましい。また、一般式(1)におけるX<sup>-</sup>のスルホン酸アニオンとしては、超強酸性スルホン酸アニオンが好ましく、その具体例としてはCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>等を挙げることができ、特に好ましくはC<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>である。

【0040】本発明における好ましい酸発生剤(A1)としては、例えば、一般式(1)において、R<sup>1</sup>が炭素数1~6の直鎖状のアルキル基、*p*が1、X<sup>-</sup>がC<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>である化合物；R<sup>1</sup>が炭素数1~15の直鎖状のアルコキシ基、*p*が1、X<sup>-</sup>がC<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>である化合物；R<sup>1</sup>が炭素数1~6の直鎖状のアルコキシカルボニル基、*p*が1、X<sup>-</sup>がC<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>である化合物等を挙げることができる。

【0041】好ましい酸発生剤(A1)の具体例としては、スルホニウムカチオンが下記式(1-1)~式(1-4)で表され、X<sup>-</sup>(カウンターアニオン)が何れもC<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>である化合物等を挙げることができる。

【0042】  
【化23】

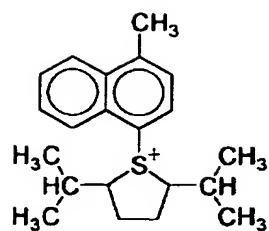


【0043】

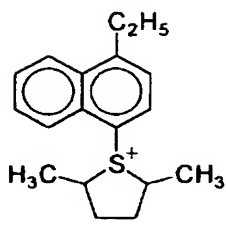
【化24】



15

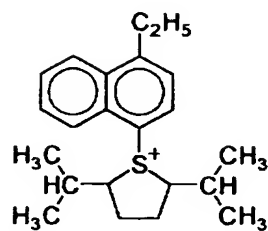


(1-4)



(1-5)

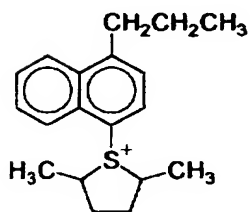
16



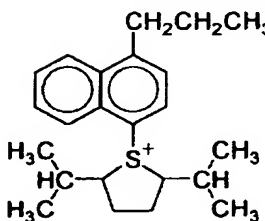
(1-6)

【0044】

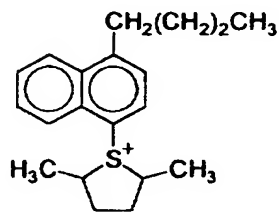
\* 10 \* 【化25】



(1-7)



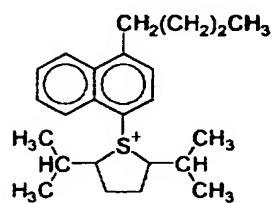
(1-8)



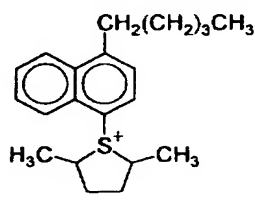
(1-9)

【0045】

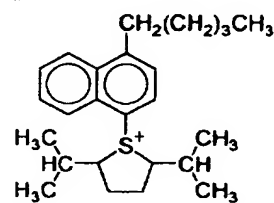
※ ※ 【化26】



(1-10)



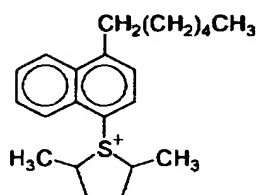
(1-11)



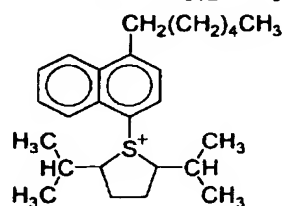
(1-12)

【0046】

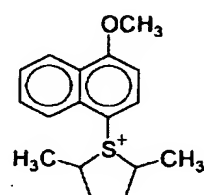
★ ★ 【化27】



(1-13)



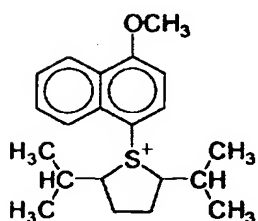
(1-14)



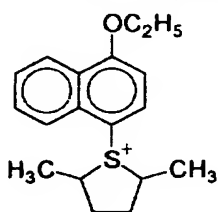
(1-15)

【0047】

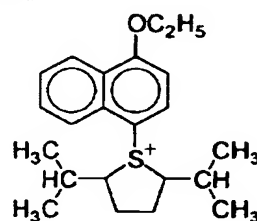
☆ ☆ 【化28】



(1-16)



(1-17)



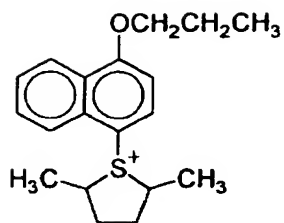
(1-18)

【0048】

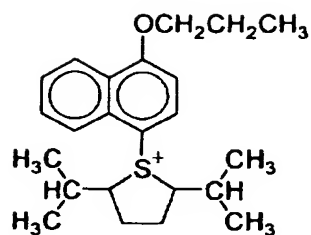
【化29】

17

18



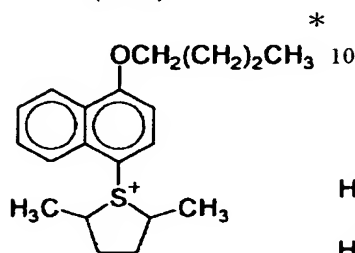
(1-19)



(1-20)

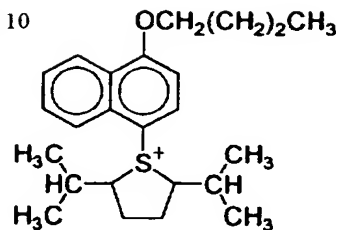
\* 【0049】

【化30】



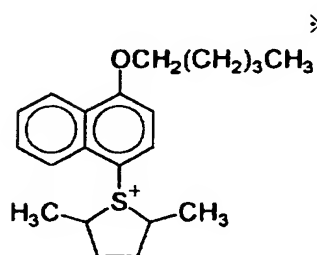
(1-21)

\*



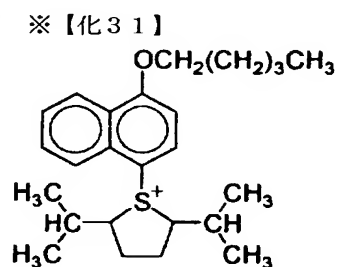
(1-22)

【0050】



(1-23)

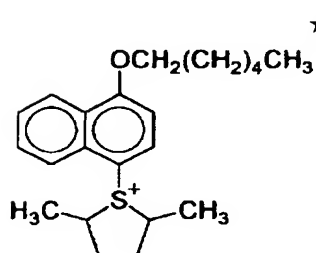
※



(1-24)

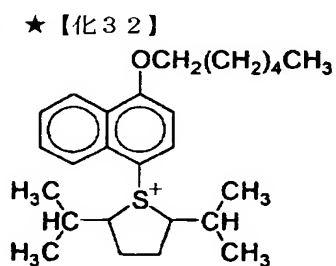
※ 【化31】

【0051】



(1-25)

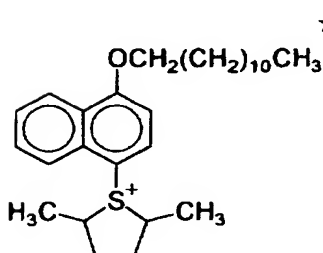
★



(1-26)

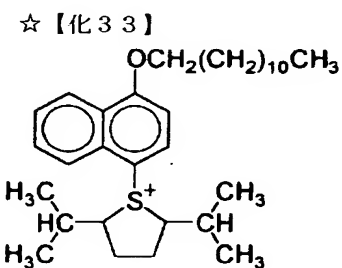
★ 【化32】

【0052】



(1-27)

☆

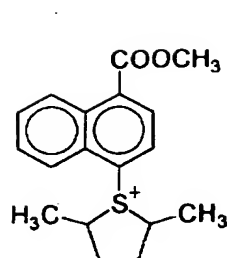


(1-28)

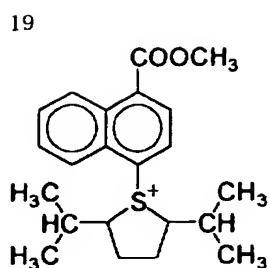
☆ 【化33】

【0053】

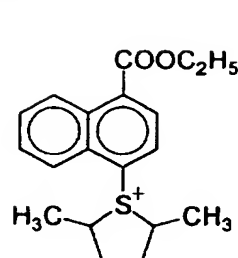
【化34】



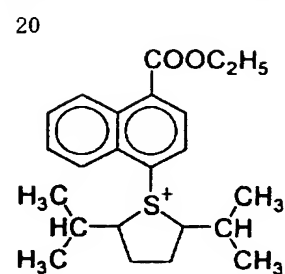
(1-29)



(1-30)



(1-31)



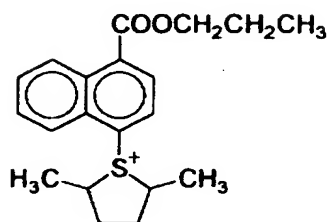
(1-32)

【0054】

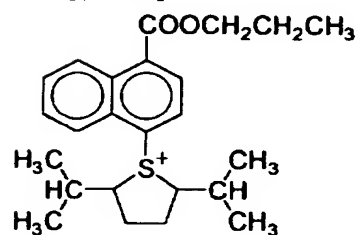
【化35】

10 【0055】

【化36】



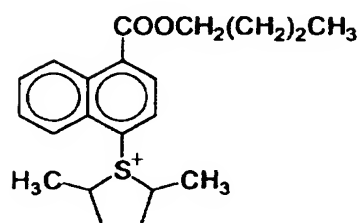
(1-33)



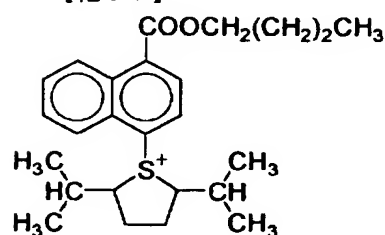
(1-34)

【0056】

\* \* 【化37】



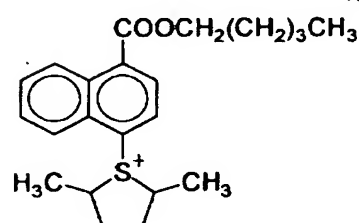
(1-35)



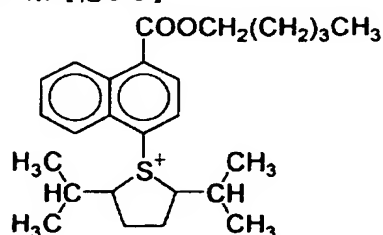
(1-36)

【0057】

※ ※ 【化38】



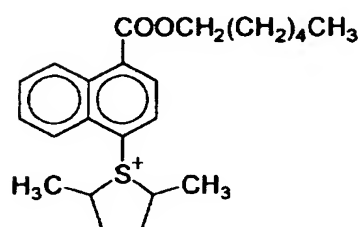
(1-37)



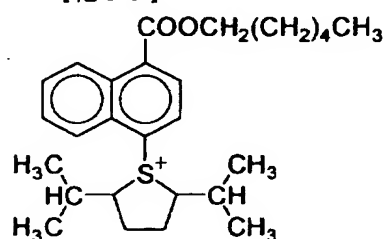
(1-38)

【0058】

★ ★ 【化39】



(1-39)



(1-40)

21

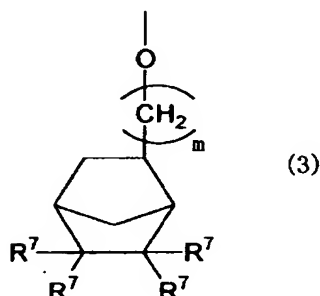
【0059】本発明における酸発生剤(A1)としては、特に、スルホニウムカチオンが式(1-9)、式(1-10)、式(1-21)または式(1-22)で表され、 $X^-$ が何れも $C_4F_9SO_3^-$ である化合物等が好ましい。酸発生剤(A1)は、露光により超強酸性のスルホン酸を形成する作用を有するものであり、特に、ポジ型およびネガ型の感放射線性樹脂組成物における感放射線性酸発生剤として極めて好適に使用することができる。

【0060】一酸発生剤(A2) -

一般式(2)において、 $R^4$ の $-OR^b$ 基としては、例えば、下記一般式(3)で表される基、トリシクロデカニルオキシ基、テトラシクロドデカニルオキシ基、アダマンチルオキシ基等を挙げることができる。

【0061】

【化40】



〔一般式(3)において、各 $R^7$ は相互に独立に水素原子または炭素数1~10の直鎖状、分岐状もしくは環状の1価の炭化水素基を示し、 $m$ は0~6の整数である。〕

これらの $-OR^b$ 基のうち、一般式(3)で表される基が好ましい。

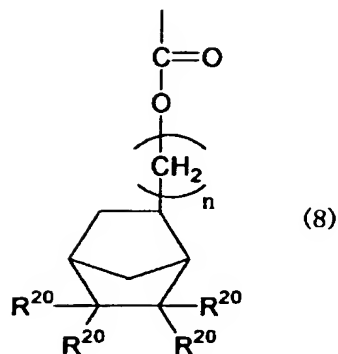
【0062】一般式(3)において、 $R^7$ の炭素数1~10の直鎖状、分岐状もしくは環状の1価の炭化水素基としては、例えば、一般式(1)における $R^1$ の炭化水素基と同様の基等を挙げることができる。一般式(3)において、 $R^7$ としては、水素原子、メチル基等が好ましく、また $m$ としては、1~5が好ましい。

【0063】また、 $R^4$ の $-COOR^b$ 基としては、例えば、下記一般式(8)で表される基、トリシクロデカニルオキシカルボニル基、テトラシクロドデカニルオキシカルボニル基、アダマンチルオキシカルボニル基等を挙げることができる。

【0064】

【化41】

22



〔一般式(8)において、各 $R^{20}$ は相互に独立に水素原子または炭素数1~10の直鎖状、分岐状もしくは環状の1価の炭化水素基を示し、 $n$ は0~6の整数である。〕

これらの $-COOR^b$ 基のうち、一般式(8)で表される基が好ましい。

【0065】一般式(8)において、 $R^{20}$ の炭素数1~10の直鎖状、分岐状もしくは環状の1価の炭化水素基としては、例えば、一般式(1)における $R^1$ の炭化水素基と同様の基等を挙げることができる。一般式(8)において、 $R^{20}$ としては、水素原子、メチル基等が好ましく、また $n$ としては、1、3または5が好ましい。一般式(2)における $R^4$ としては、一般式(3)で表される基が好ましい。また、一般式(2)における $q$ としては、1が好ましい。一般式(2)において、各 $R^4$ はナフタレン環の適宜の位置(但し、イオウ原子が結合している炭素原子を除く。)に結合することができるが、1個の $R^4$ の結合位置は式中のイオウ原子に対して4一位が好ましい。

【0066】一般式(2)において、 $R^5$ および $R^6$ の炭素数1~10の直鎖状、分岐状もしくは環状の1価の炭化水素基としては、例えば、一般式(1)における $R^2$ および $R^3$ の炭化水素基と同様の基等を挙げることができる。これらの炭化水素基のうち、 $n$ -ブチル基、 $n$ -ヘキシル基、 $n$ -オクチル基、 $n$ -デシル基等が好ましい。一般式(2)において、 $R^5$ としては、水素原子、メチル基、 $i$ -プロピル基等が好ましく、また $R^6$ としては、水素原子が好ましい。また、一般式(2)における $X^-$ のスルホン酸アニオンとしては、超強酸性スルホン酸アニオンが好ましく、その具体例としては $CF_3SO_3^-$ 、 $C_4F_9SO_3^-$ 、 $C_8F_{17}SO_3^-$ 等を挙げることができ、特に好ましくは $C_4F_9SO_3^-$ である。

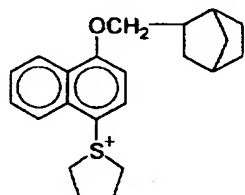
【0067】本発明における好ましい酸発生剤(A2)としては、例えば、一般式(2)において、 $R^4$ が一般式(3)で表される基、 $q$ が1、 $X^-$ が $C_4F_9SO_3^-$ である化合物等を挙げることができる。

【0068】好ましい酸発生剤(A2)の具体例としては、スルホニウムカチオンが下記式(2-1)~式(2-

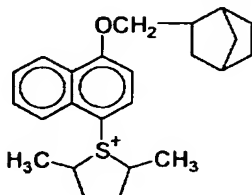
23

24

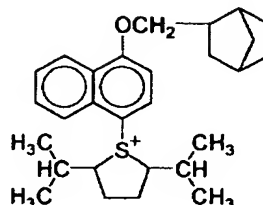
- 3) で表され、 $X^-$  (カウンターアニオン) が何れも  $C_4F_9SO_3^-$  である化合物等を挙げることができる。\* 【0069】  
\* 【化42】



(2-1)



(2-2)



(2-3)

【0070】酸発生剤 (A2) は、露光により超強酸性のスルホン酸を形成する作用を有するものであり、特に、ポジ型およびネガ型の感放射線性樹脂組成物における感放射線性酸発生剤として極めて好適に使用することができる。

【0071】-酸発生剤 (A4) -

一般式 (4) において、 $R^8$  の炭素数 1~10 の直鎖状、分岐状もしくは環状の 1 価の炭化水素基としては、例えば、一般式 (1) における  $R^1$  の炭化水素基と同様の基等を挙げる事ができる。これらの炭化水素基のうち、 $n$ -ブチル基、 $n$ -デシル基等が好ましい。

【0072】また、 $R^8$  の  $-OR^e$  基としては、例えば、一般式 (1) における  $-OR^a$  基や一般式 (2) における  $-OR^b$  基と同様の基等を挙げる事ができる。これらの  $-OR^e$  基のうち、 $n$ -ブトキシ基、 $n$ -デシルオキシ基等が好ましい。

【0073】また、 $R^8$  の  $-COOR^e$  基としては、例えば、一般式 (1) における  $-COOR^a$  基や一般式 (2) における  $-COOR^b$  基と同様の基等を挙げる事ができる。これらの  $-COOR^e$  基のうち、 $n$ -ブトキシカルボニル基、 $n$ -デシルオキシカルボニル基等が好ましい。

【0074】一般式 (4) における  $R^8$  としては、特に、 $n$ -ブチル基、 $n$ -ブトキシ基等が好ましい。また、一般式 (4) における  $r$  としては、1 が好ましい。一般式 (4) において、各  $R^8$  はナフタレン環の適宜の位置 (但し、イオウ原子が結合している炭素原子を除く。) に結合することができるが、1 個の  $R^8$  の結合位※

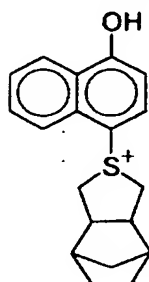
※置は式中のイオウ原子に対して 4-位にあるのが好ましい。

【0075】一般式 (4) において、 $R^9$  および  $R^{10}$  の炭素数 1~10 の直鎖状、分岐状もしくは環状の 1 価の炭化水素基としては、例えば、一般式 (1) における  $R^2$  および  $R^3$  の炭化水素基と同様の基等を挙げる事ができる。一般式 (4) において、 $R^9$  としては、水素原子、メチル基等が好ましく、また  $R^{10}$  としては、水素原子が好ましい。また、一般式 (4) における  $X^-$  のスルホン酸アニオンとしては、超強酸性スルホン酸アニオンが好ましく、その具体例としては  $C_4F_9SO_3^-$ 、 $C_4F_9SO_3^-$ 、 $C_8F_{17}SO_3^-$  等を挙げる事ができ、特に好ましくは  $C_4F_9SO_3^-$  である。

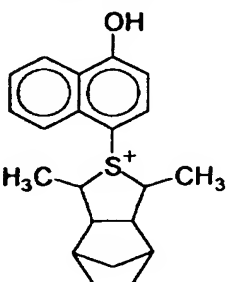
【0076】本発明における好ましい酸発生剤 (A4) としては、例えば、一般式 (4) において、 $R^8$  が炭素数 1~15 の直鎖状のアルキル基、 $r$  が 1、 $X^-$  が  $C_4F_9SO_3^-$  である化合物； $R^8$  が炭素数 1~6 の直鎖状のアルコキシ基、 $r$  が 1、 $X^-$  が  $C_4F_9SO_3^-$  である化合物； $R^8$  が炭素数 1~6 の直鎖状のアルコキシカルボニル基、 $r$  が 1、 $X^-$  が  $C_4F_9SO_3^-$  である化合物等を挙げる事ができる。

【0077】好ましい酸発生剤 (A4) の具体例としては、スルホニウムカチオンが下記式 (4-1) ~ 式 (4-3) で表され、 $X^-$  (カウンターアニオン) が何れも  $C_4F_9SO_3^-$  である化合物等を挙げる事ができる。

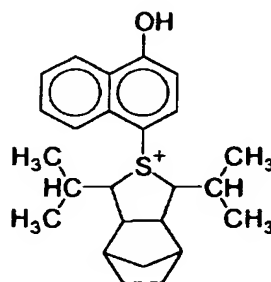
【0078】  
【化43】



(4-1)



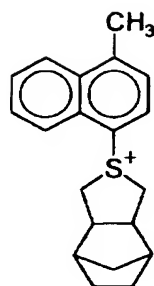
(4-2)



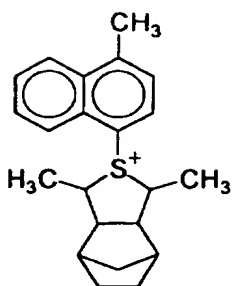
(4-3)

25

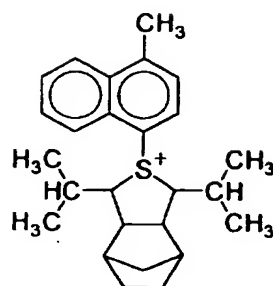
26



(4-4)



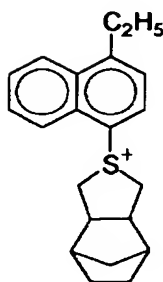
(4-5)



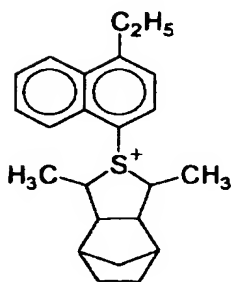
(4-6)

【0080】

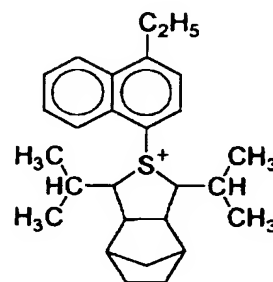
\* \* 【化45】



(4-7)



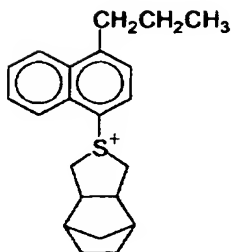
(4-8)



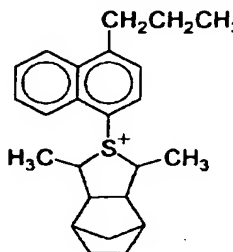
(4-9)

【0081】

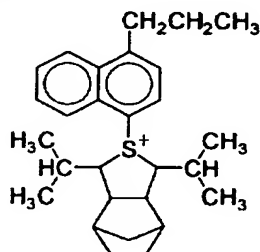
※ ※ 【化46】



(4-10)



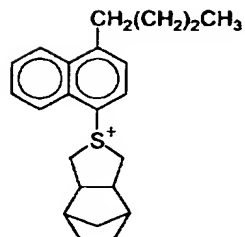
(4-11)



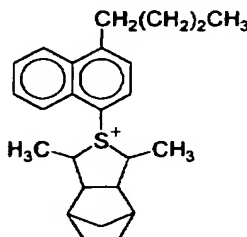
(4-12)

【0082】

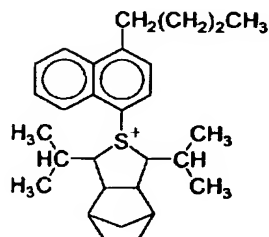
★ ★ 【化47】



(4-13)



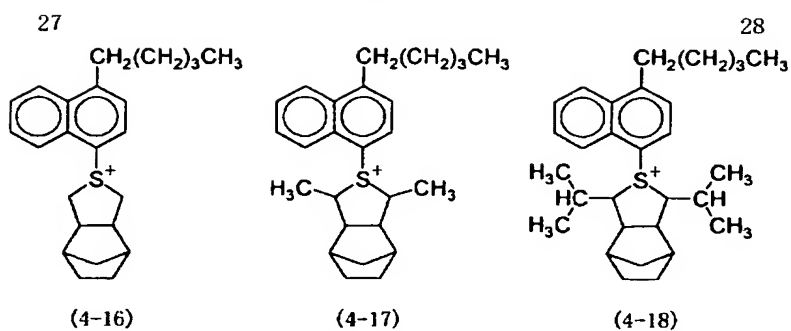
(4-14)



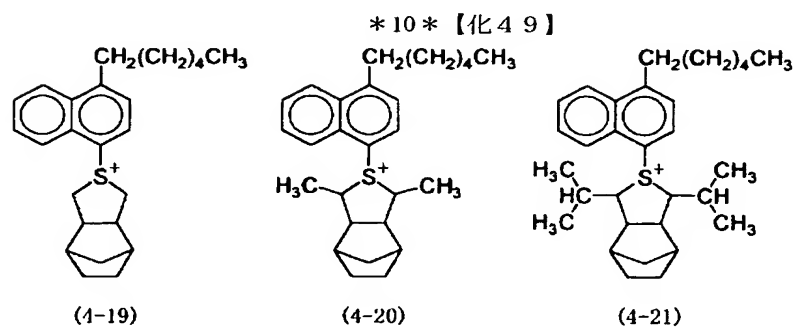
(4-15)

【0083】

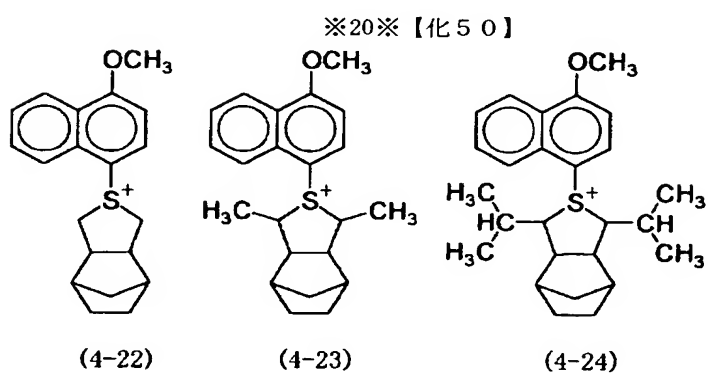
【化48】



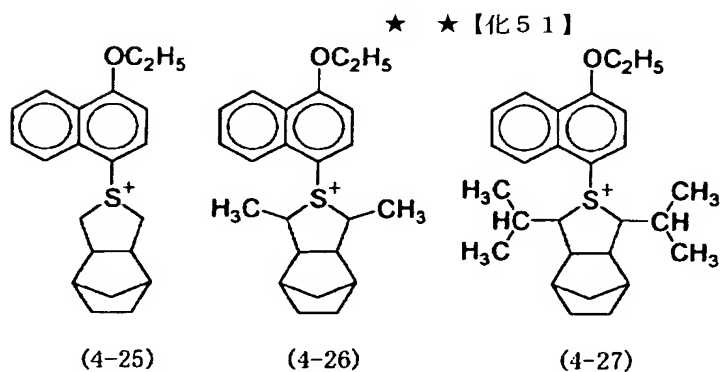
【0084】



【0085】



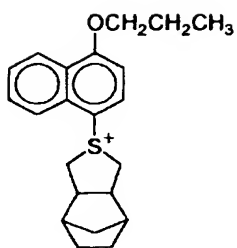
【0086】



【0087】

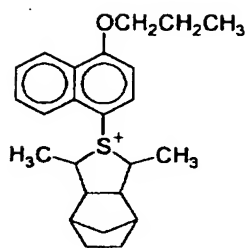
【化 5 2】

29

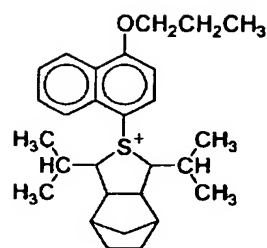


(4-28)

30



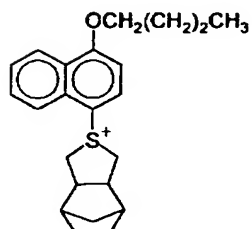
(4-29)



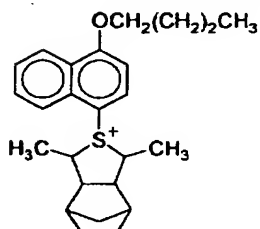
(4-30)

【0088】

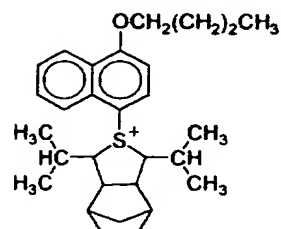
\*10\*【化53】



(4-31)



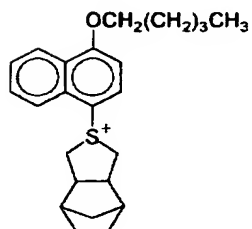
(4-32)



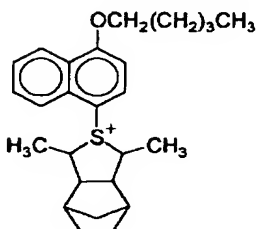
(4-33)

【0089】

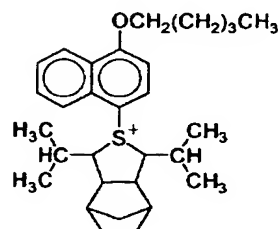
※20※【化54】



(4-34)



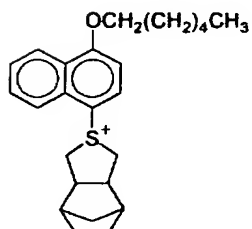
(4-35)



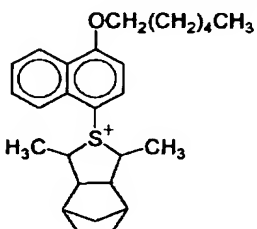
(4-36)

【0090】

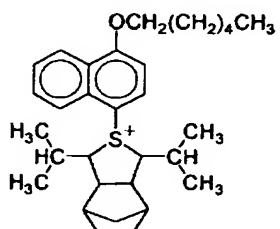
★30★【化55】



(4-37)



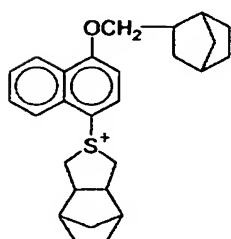
(4-38)



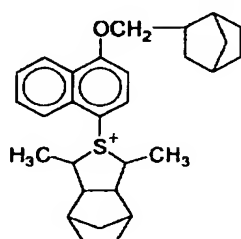
(4-39)

【0091】

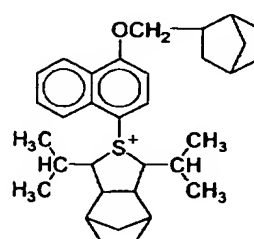
☆40☆【化56】



(4-40)



(4-41)



(4-42)

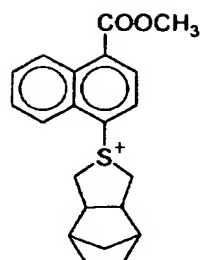
【0092】

50 【化57】

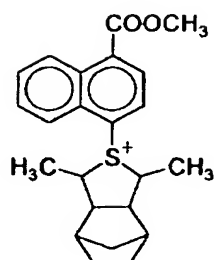


31

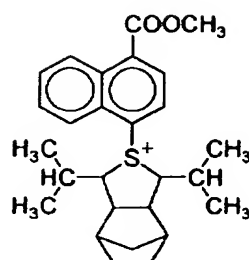
32



(4-43)



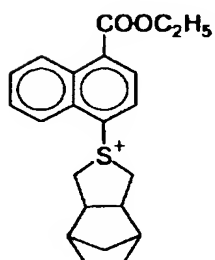
(4-44)



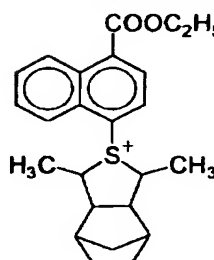
(4-45)

【0093】

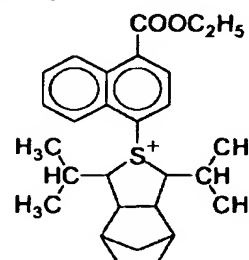
\* \* 【化58】



(4-46)



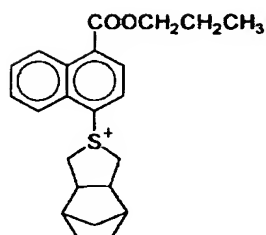
(4-47)



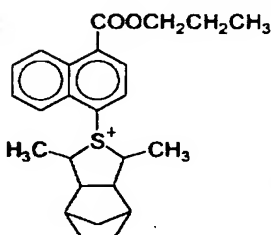
(4-48)

【0094】

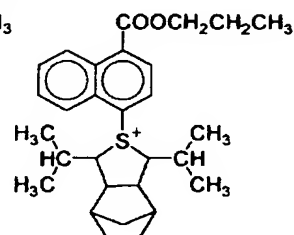
※ ※ 【化59】



(4-49)



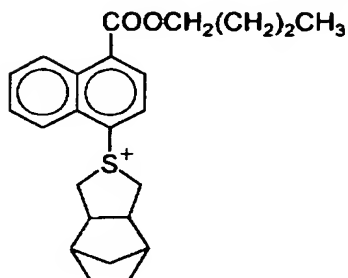
(4-50)



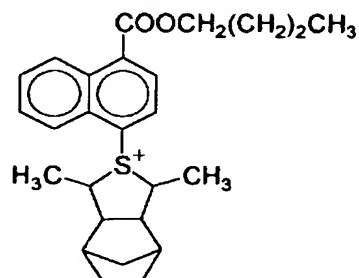
(4-51)

【0095】

★ ★ 【化60】



(4-52)

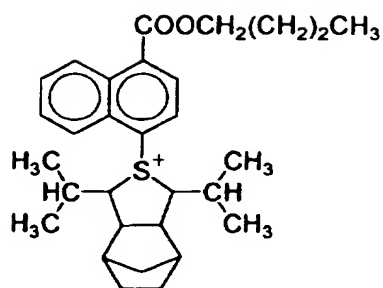


(4-53)

【0096】

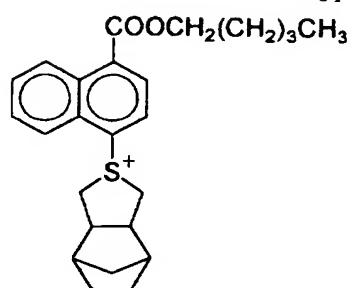
【化61】

33



(4-54)

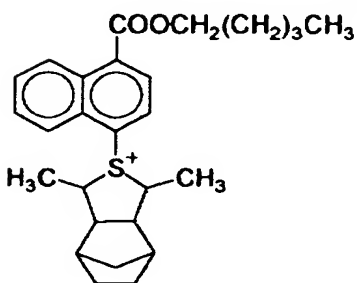
34



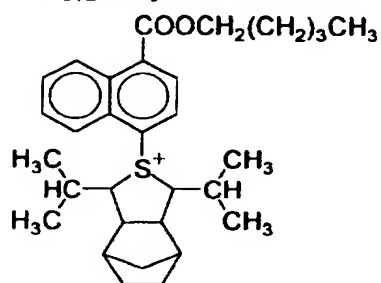
(4-55)

【0097】

\* \* 【化62】



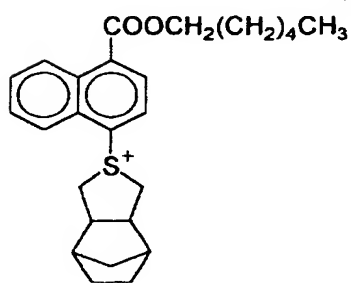
(4-56)



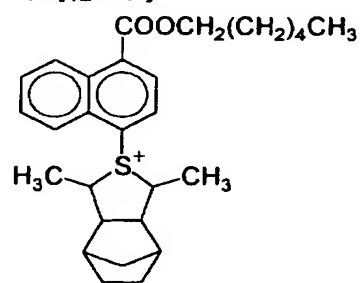
(4-57)

【0098】

※ ※ 【化63】



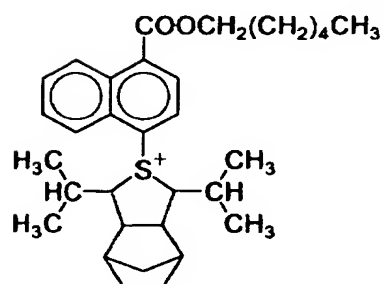
(4-58)



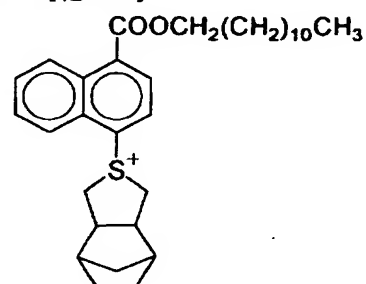
(4-59)

【0099】

★ ★ 【化64】



(4-60)

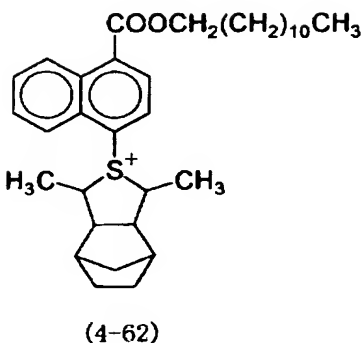


(4-61)

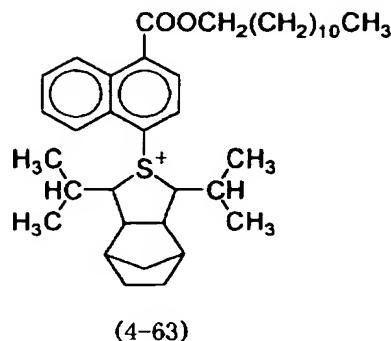
【0100】

【化65】

35



36



【0101】本発明における酸発生剤(A4)としては、特に、スルホニウムカチオンが式(4-13)、式(4-14)、式(4-15)、式(4-31)、式(4-32)または式(4-33)で表され、 $X^-$ が何れも $C_4F_9SO_3^-$ である化合物等が好ましい。酸発生剤(A4)は、露光により超強酸性のスルホン酸を形成する作用を有するものであり、特に、ポジ型およびネガ型の感放射線性樹脂組成物における感放射線性酸発生剤として極めて好適に使用することができる。

【0102】酸発生剤(A5) —

一般式(5)において、 $R^{11}$ の炭素数1~10の直鎖状、分岐状もしくは環状の1価の炭化水素基としては、例えば、一般式(1)における $R^1$ の炭化水素基と同様の基等を挙げることができる。これらの炭化水素基のうち、メチル基、 $n$ -ブチル基、 $n$ -ヘキシル基、 $n$ -オクチル基、 $n$ -デシル基等が好ましい。

【0103】また、 $R^{11}$ の $-OR^d$ 基としては、例えば、一般式(1)における $-OR^a$ 基と同様の基等を挙げることができる。これらの $-OR^d$ 基のうち、メトキシ基、 $n$ -ブトキシ基、 $n$ -ヘキシルオキシ基、 $n$ -オクチルオキシ基、 $n$ -デシルオキシ基、 $n$ -ドデシルオキシ基等が好ましい。

【0104】また、 $R^{11}$ の $-COOR^d$ 基としては、例えば、一般式(1)における $-COOR^a$ 基と同様の基等を挙げることができる。これらの $-COOR^d$ 基のうち、メトキシカルボニル基、 $n$ -ブトキシカルボニル基、 $n$ -ヘキシルオキシカルボニル基、 $n$ -オクチルオキシカルボニル基、 $n$ -デシルオキシカルボニル基、 $n$ -ドデシルオキシカルボニル基等が好ましい。

【0105】一般式(5)における $R^{11}$ としては、特に、水酸基、メチル基、メトキシ基、 $n$ -ブトキシ基等が好ましい。また、一般式(5)における $s$ としては、1~3が好ましい。一般式(5)において、各 $R^{11}$ はベンゼン環の適宜の位置(但し、イオウ原子が結合している炭素原子を除く。)に結合することができるが、1個の $R^{11}$ の結合位置は式中のイオウ原子に対して4-位にあるのが好ましい。

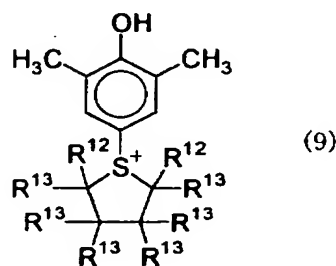
【0106】一般式(5)において、 $R^{12}$ および $R^{13}$ の炭素数1~10の直鎖状、分岐状もしくは環状の1価の

炭化水素基としては、例えば、一般式(1)における $R^2$ および $R^3$ について例示した炭化水素基と同様の基等を挙げることができる。一般式(5)において、 $R^{12}$ としては、水素原子、メチル基、 $i$ -プロピル基等が好ましく、また $R^{13}$ としては、水素原子が好ましい。また、一般式(5)における $X^-$ のスルホン酸アニオンとしては、超強酸性スルホン酸アニオンが好ましく、その具体例としては $C_4F_9SO_3^-$ 、 $C_4F_9SO_3^-$ 、 $C_8F_{17}SO_3^-$ 等を挙げることができ、特に好ましくは $C_4F_9SO_3^-$ である。

【0107】本発明における好ましい酸発生剤(A5)としては、例えば、一般式(5)において、 $R^{11}$ が水酸基、 $s$ が1、 $X^-$ が $C_4F_9SO_3^-$ である化合物；スルホニウムカチオンが下記一般式(9)で表され、 $x^-$ が $C_4F_9SO_3^-$ である化合物

【0108】

【化66】



〔一般式(9)において、 $R^{12}$ および $R^{13}$ は一般式(5)におけるそれぞれ $R^{12}$ および $R^{13}$ と同義である。〕

【0109】 $R^{11}$ が炭素数1~15の直鎖状のアルキル基、 $s$ が1、 $X^-$ が $C_4F_9SO_3^-$ である化合物； $R^{11}$ が炭素数1~6の直鎖状のアルコキシル基、 $s$ が1、 $X^-$ が $C_4F_9SO_3^-$ である化合物； $R^{11}$ が炭素数1~6の直鎖状のアルコキシカルボニル基、 $s$ が1、 $X^-$ が $C_4F_9SO_3^-$ である化合物等を挙げることができる。

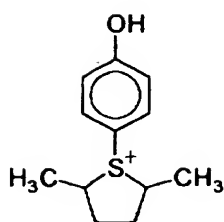
【0110】好ましい酸発生剤(A5)の具体例としては、スルホニウムカチオンが下記式(5-1)~式(5-2)で表され、 $X^-$ (カウンターアニオン)が何れも $C_4F_9SO_3^-$ である化合物等を挙げることができる。

37

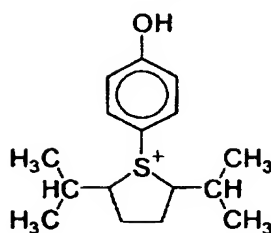
38

【0111】

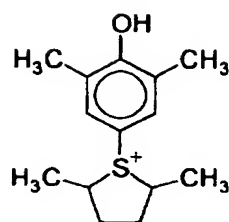
\* \* 【化67】



(5-1)



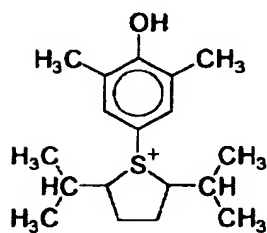
(5-2)



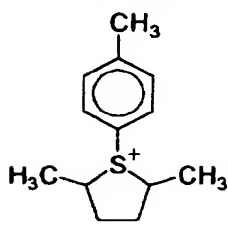
(5-3)

【0112】

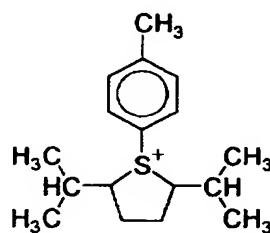
※ ※ 【化68】



(5-4)



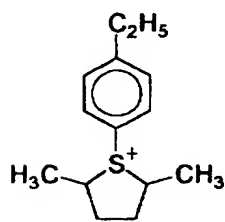
(5-5)



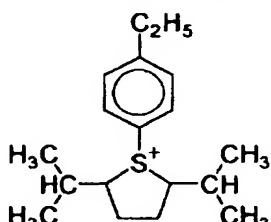
(5-6)

【0113】

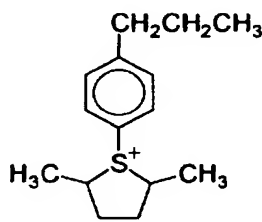
★ ★ 【化69】



(5-7)



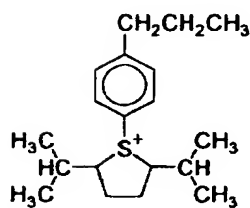
(5-8)



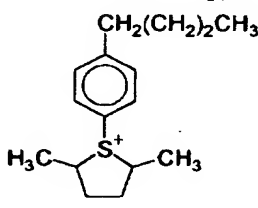
(5-9)

【0114】

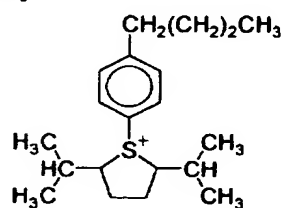
☆ ☆ 【化70】



(5-10)



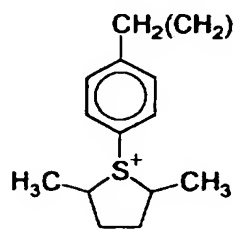
(5-11)



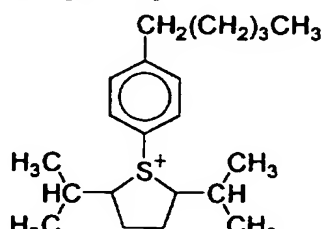
(5-12)

【0115】

◆40◆ 【化71】



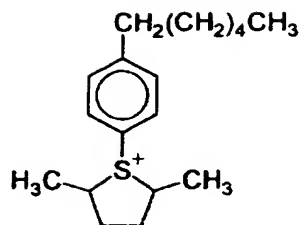
(5-13)



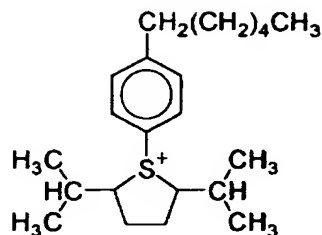
(5-14)

【0116】

50 【化72】



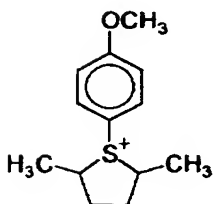
(5-15)



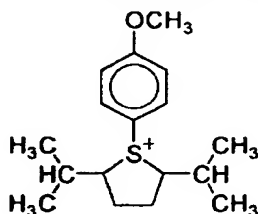
(5-16)

【0117】

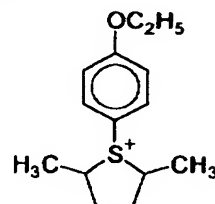
\* 10 \* 【化73】



(5-17)



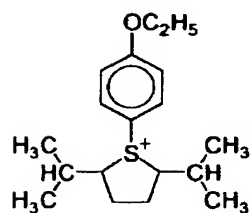
(5-18)



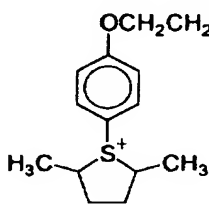
(5-19)

【0118】

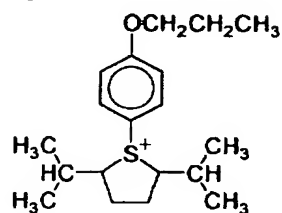
※ ※ 【化74】



(5-20)



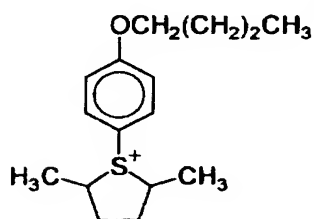
(5-21)



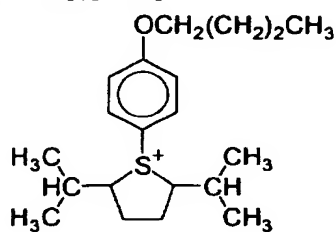
(5-22)

【0119】

★ ★ 【化75】



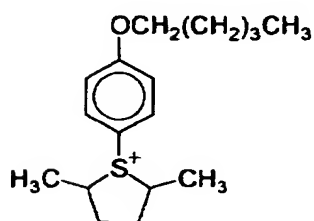
(5-23)



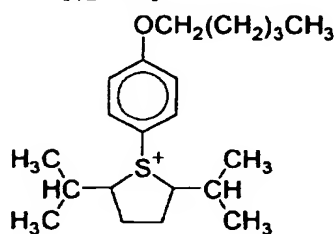
(5-24)

【0120】

☆ ☆ 【化76】



(5-25)



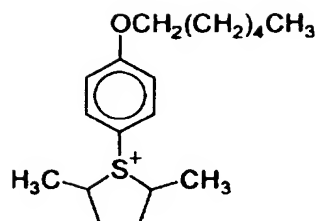
(5-26)

【0121】

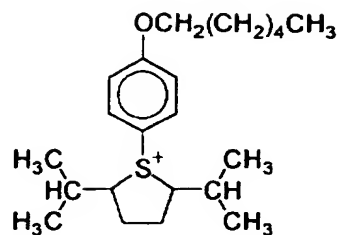
【化77】

41

42



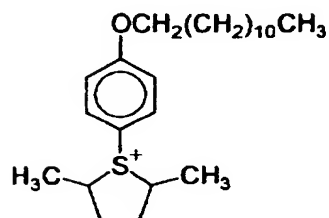
(5-27)



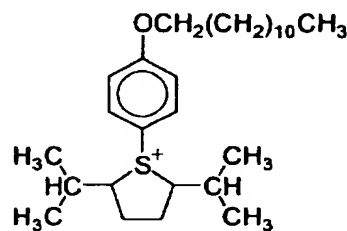
(5-28)

【0122】

\*10\* 【化78】



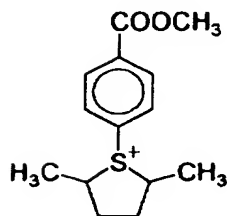
(5-29)



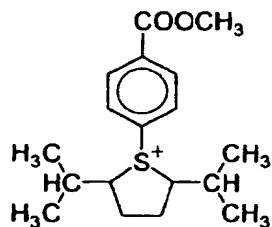
(5-30)

【0123】

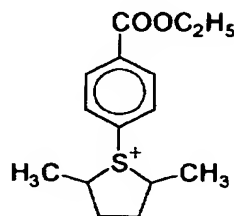
※20※ 【化79】



(5-31)



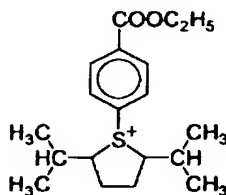
(5-32)



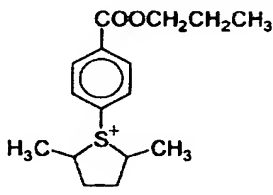
(5-33)

【0124】

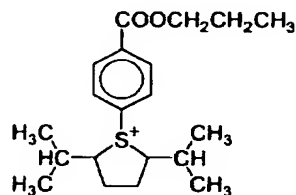
★30★ 【化80】



(5-34)



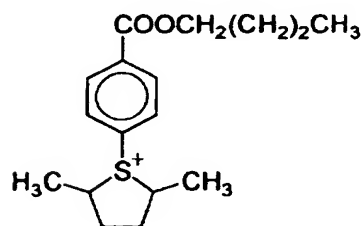
(5-35)



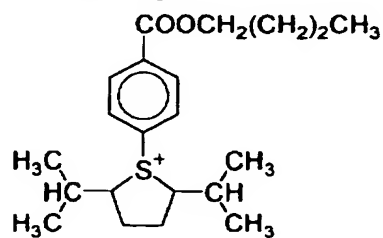
(5-36)

【0125】

☆ ☆ 【化81】



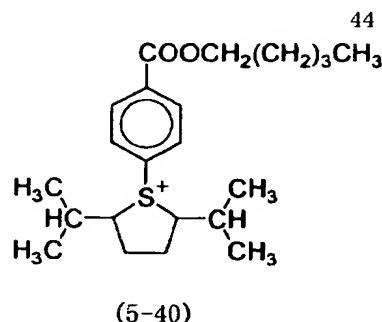
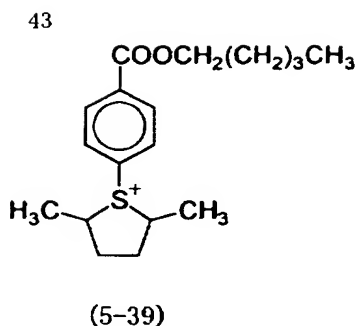
(5-37)



(5-38)

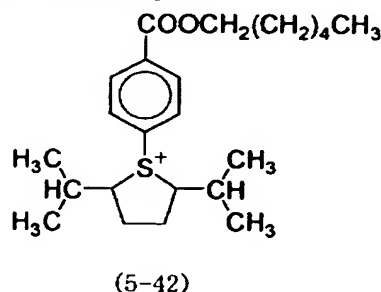
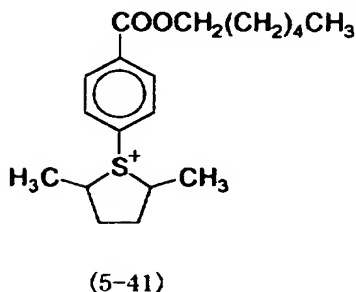
【0126】

【化82】



【0127】

\*10\* 【化83】



【0128】本発明における酸発生剤(A5)としては、特に、スルホニウムカチオンが式(5-1)、式(5-2)、式(5-3)、式(5-4)、式(5-5)、式(5-6)、式(5-17)、式(5-18)、式(5-23)または式(5-24)で表され、 $X^-$ が何れも $C_4F_9SO_3^-$ である化合物等が好ましい。酸発生剤(A5)は、露光により超強酸性のスルホン酸を形成する作用を有するものであり、特に、ポジ型およびネガ型の感放射線性樹脂組成物における感放射線性酸発生剤として極めて好適に使用することができる。

【0129】一酸発生剤(A6)一

一般式(6)において、 $R^{14}$ の $-OR^*$ 基としては、例えば、前記一般式(2)における $-OR^*$ 基と同様の基等を挙げることができる。これらの $-OR^*$ 基のうち、前記一般式(3)で表される基が好ましい。また、 $R^{14}$ の $-COOR^*$ 基としては、例えば、前記一般式(2)における $-COOR^*$ 基と同様の基等を挙げることができる。これらの $-COOR^*$ 基のうち、前記一般式(8)で表される基が好ましい。一般式(6)における $R^{14}$ としては、前記一般式(3)で表される基が好ましい。

【0130】また、一般式(6)における $t$ としては、1が好ましい。一般式(6)において、各 $R^{14}$ はベンゼン環の適宜の位置(但し、イオウ原子が結合している炭素原子を除く。)に結合することができるが、1個の $R^{14}$ の結合位置は式中のイオウ原子に対して4-位が好ま

しい。

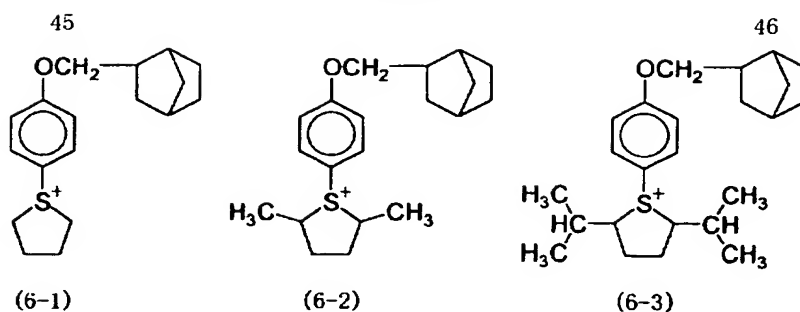
【0131】一般式(6)において、 $R^{15}$ および $R^{16}$ の炭素数1~10の直鎖状、分岐状もしくは環状の1価の炭化水素基としては、例えば、一般式(1)における $R^2$ および $R^3$ の炭化水素基と同様の基等を挙げることができる。これらの炭化水素基のうち、 $n$ -ブチル基、 $n$ -ヘキシル基、 $n$ -オクチル基、 $n$ -デシル基等が好ましい。一般式(6)において、 $R^{15}$ としては、水素原子、メチル基、 $i$ -プロピル基等が好ましく、また $R^{16}$ としては、水素原子が好ましい。また、一般式(6)における $X^-$ のスルホン酸アニオンとしては、超強酸性スルホン酸アニオンが好ましく、その具体例としては $CF_3SO_3^-$ 、 $C_4F_9SO_3^-$ 、 $C_8F_{17}SO_3^-$ 等を挙げることができ、特に好ましくは $C_4F_9SO_3^-$ である。

【0132】本発明における好ましい酸発生剤(A6)としては、例えば、一般式(6)において、 $R^{14}$ が前記一般式(3)で表される基、 $t$ が1、 $X^-$ が $C_4F_9SO_3^-$ である化合物等を挙げることができる。

【0133】好ましい酸発生剤(A6)の具体例としては、スルホニウムカチオンが下記式(6-1)~式(6-3)で表され、 $X^-$ (カウンターアニオン)が何れも $C_4F_9SO_3^-$ である化合物等を挙げることができる。

【0134】

【化84】



【0135】酸発生剤(A6)は、露光により超強酸性のスルホン酸を形成する作用を有するものであり、特に、ポジ型およびネガ型の感放射線性樹脂組成物における感放射線性酸発生剤として極めて好適に使用することができる。

【0136】一酸発生剤(A7) —

一般式(7)において、 $R^{17}$ の炭素数1~10の直鎖状、分岐状もしくは環状の1価の炭化水素基としては、例えば、一般式(1)における $R^1$ について例示した炭化水素基と同様の基等を挙げることができる。これらの炭化水素基のうち、 $n$ -ブチル基、 $n$ -デシル基等が好ましい。

【0137】また、 $R^{17}$ の $-OR^f$ 基としては、例えば、一般式(1)における $-OR^a$ 基や一般式(2)における $-OR^b$ 基と同様の基等を挙げることができる。これらの $-OR^f$ 基のうち、 $n$ -ブトキシ基、 $n$ -デシロキシ基等が好ましい。

【0138】また、 $R^{17}$ の $-COOR^f$ 基としては、例えば、一般式(1)における $-COOR^a$ 基や一般式(2)における $-COOR^b$ 基と同様の基等を挙げることができる。これらの $-COOR^f$ 基のうち、 $n$ -ブトキシカルボニル基、 $n$ -デシロキシカルボニル基等が好ましい。

【0139】一般式(7)における $R^{17}$ としては、特に、 $n$ -ブチル基、 $n$ -ブトキシ基等が好ましい。また、一般式(7)における $u$ としては、1が好ましい。一般式(7)において、各 $R^{17}$ はベンゼン環の適宜の位置(但し、イオウ原子が結合している炭素原子を除く。)に結合することができるが、1個の $R^{17}$ の結合位置は式中のイオウ原子に対して4-位にあるのが好ましい。

【0140】一般式(7)において、 $R^{18}$ および $R^{19}$ の炭素数1~10の直鎖状、分岐状もしくは環状の1価の炭化水素基としては、例えば、一般式(1)における $R^2$ および $R^3$ の炭化水素基と同様の基等を挙げることができる。一般式(7)において、 $R^{18}$ としては、水素原子、メチル基等が好ましく、また $R^{19}$ としては、水素原子が好ましい。また、一般式(7)における $X^-$ のスルホン酸アニオンとしては、超強酸性スルホン酸アニオンが好ましく、その具体例としては $CF_3SO_3^-$ 、 $C_4F_9SO_3^-$ 、 $C_8F_{17}SO_3^-$ 等を挙げることがで

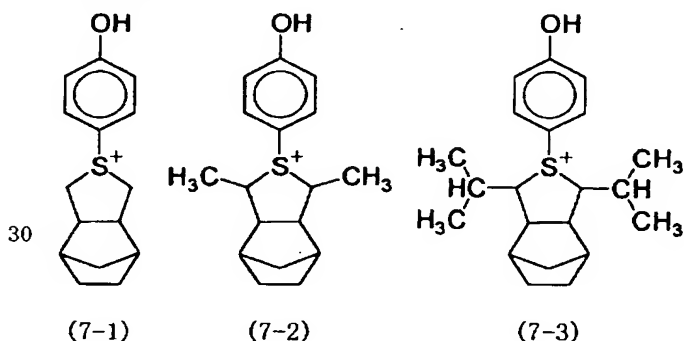
き、特に好ましくは $C_4F_9SO_3^-$ である。

10 【0141】本発明における好ましい酸発生剤(A7)としては、例えば、一般式(7)において、 $R^{17}$ が炭素数1~15の直鎖状のアルキル基、 $u$ が1、 $X^-$ が $C_4F_9SO_3^-$ である化合物； $R^{17}$ が炭素数1~6の直鎖状のアルコキシル基、 $u$ が1、 $X^-$ が $C_4F_9SO_3^-$ である化合物； $R^{17}$ が炭素数1~6の直鎖状のアルコキシカルボニル基、 $u$ が1、 $X^-$ が $C_4F_9SO_3^-$ である化合物等を挙げることができる。

【0142】好ましい酸発生剤(A7)の具体例としては、スルホニウムカチオンが下記式(7-1)~式(7-6)30 で表され、 $X^-$ (カウンターアニオン)が何れも $C_4F_9SO_3^-$ である化合物等を挙げることができる。

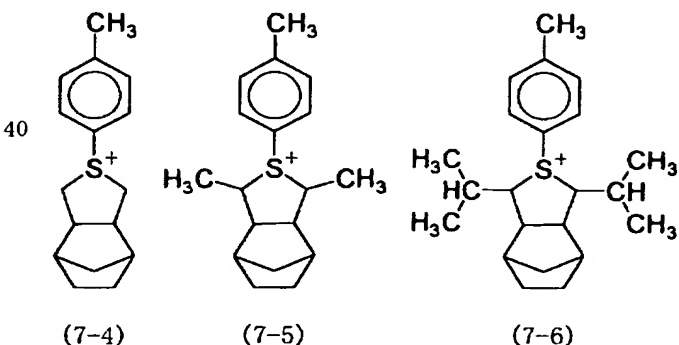
【0143】

【化85】



【0144】

【化86】

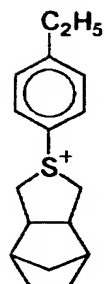


【0145】

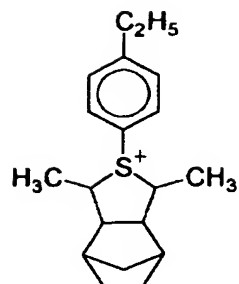
【化87】



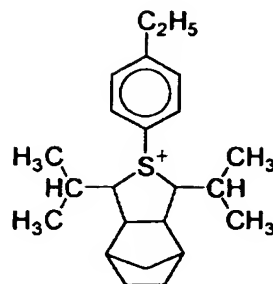
47



(7-7)



(7-8)

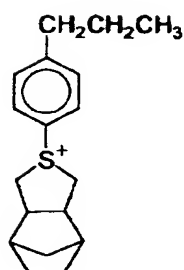


(7-9)

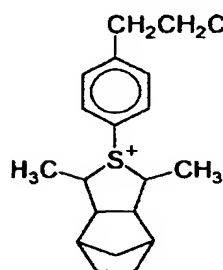
48

【0146】

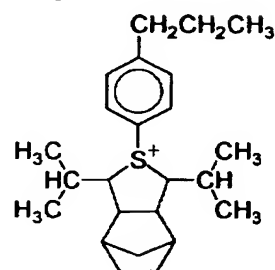
\* \* 【化88】



(7-10)



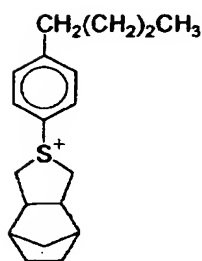
(7-11)



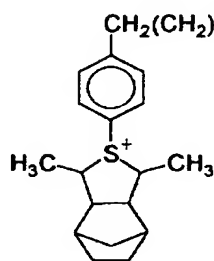
(7-12)

【0147】

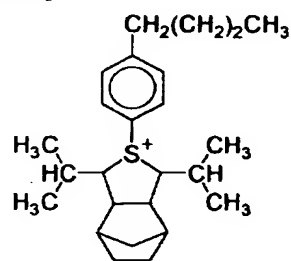
※ ※ 【化89】



(7-13)



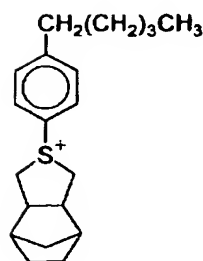
(7-14)



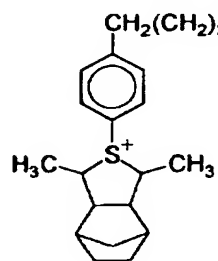
(7-15)

【0148】

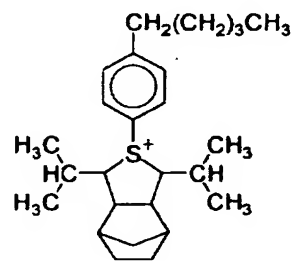
★ ★ 【化90】



(7-16)



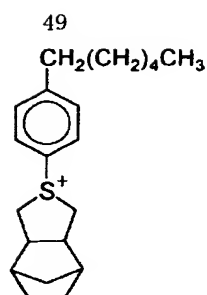
(7-17)



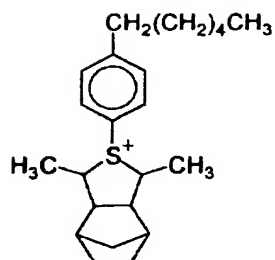
(7-18)

【0149】

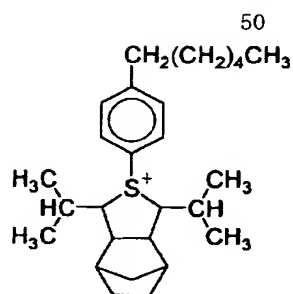
【化91】



(7-19)



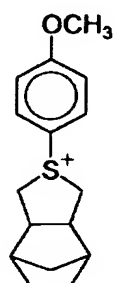
(7-20)



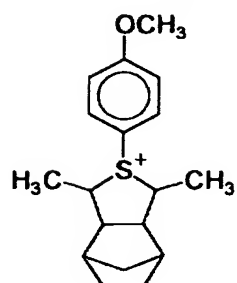
(7-21)

【0150】

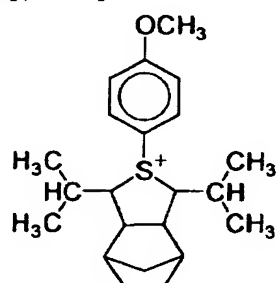
\* \* 【化92】



(7-22)



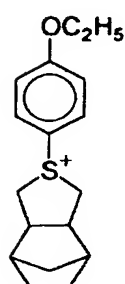
(7-23)



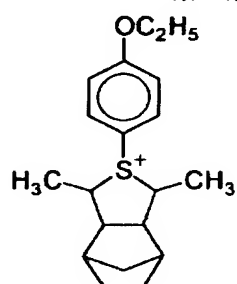
(7-24)

【0151】

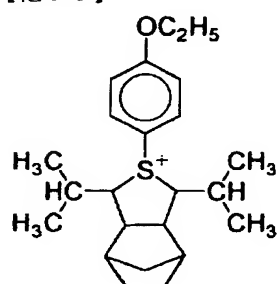
※ ※ 【化93】



(7-25)



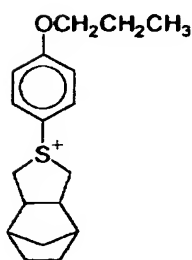
(7-26)



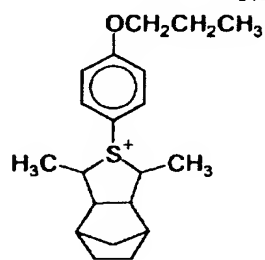
(7-27)

【0152】

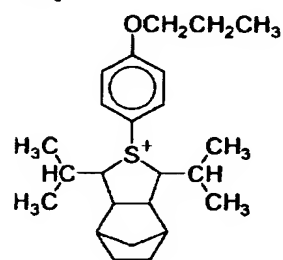
★ ★ 【化94】



(7-28)



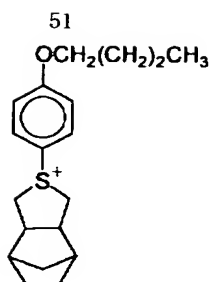
(7-29)



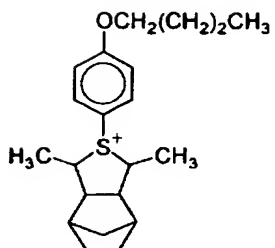
(7-30)

【0153】

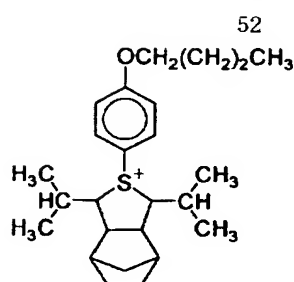
【化95】



(7-31)



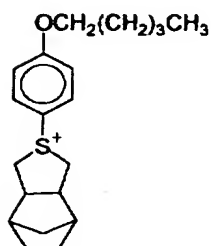
(7-32)



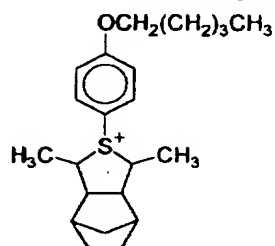
(7-33)

【0154】

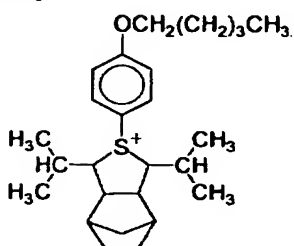
\*10\*【化96】



(7-34)



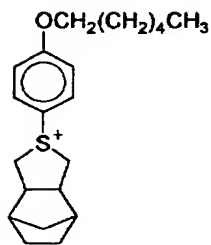
(7-35)



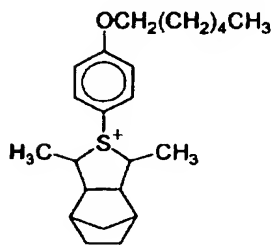
(7-36)

【0155】

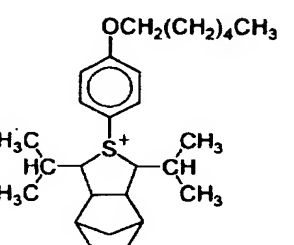
※20※【化97】



(7-37)



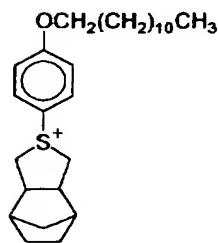
(7-38)



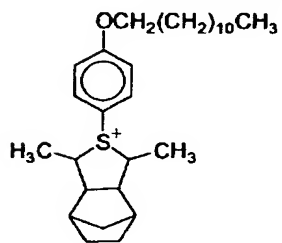
(7-39)

【0156】

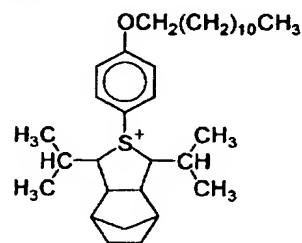
★30★【化98】



(7-40)



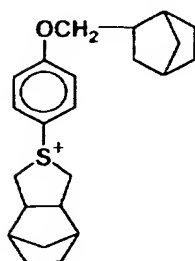
(7-41)



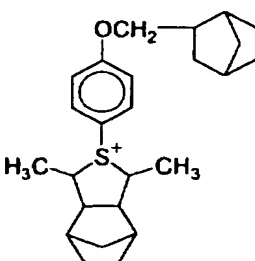
(7-42)

【0157】

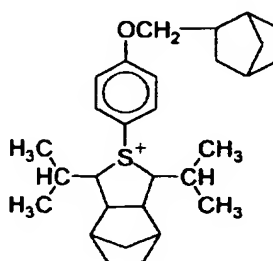
☆40☆【化99】



(7-43)



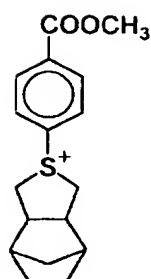
(7-44)



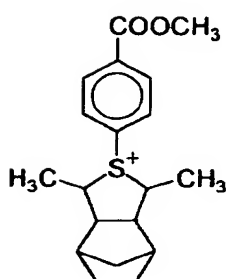
(7-45)

【0158】

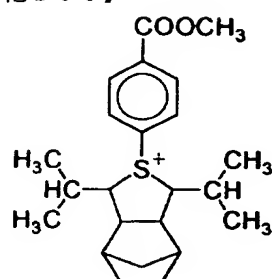
\* \* 【化100】



(7-46)



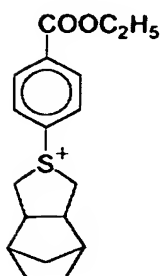
(7-47)



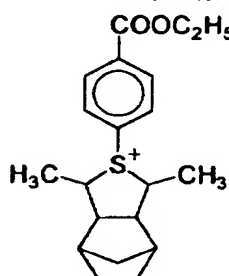
(7-48)

【0159】

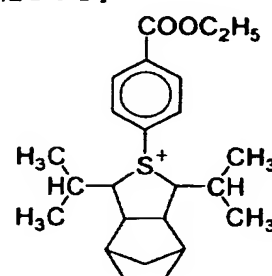
※ ※ 【化101】



(7-49)



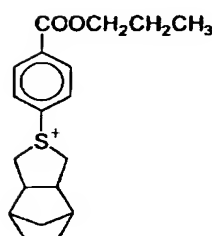
(7-50)



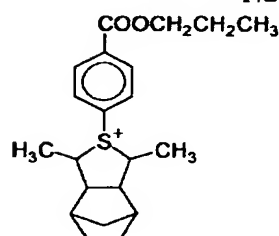
(7-51)

【0160】

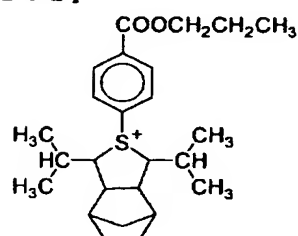
★ ★ 【化102】



(7-52)



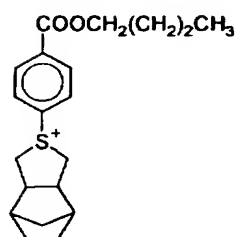
(7-53)



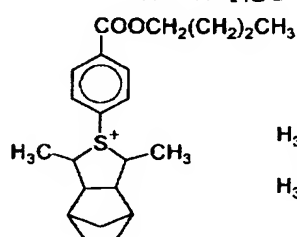
(7-54)

【0161】

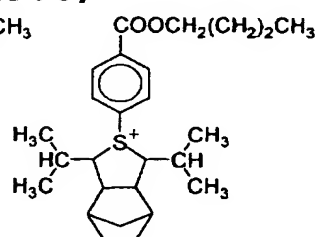
☆ ☆ 【化103】



(7-55)



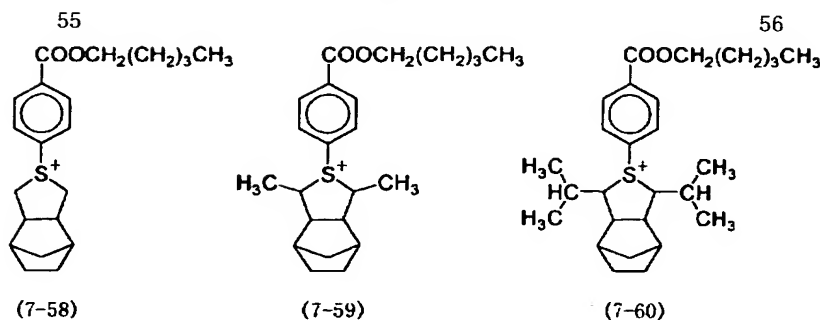
(7-56)



(7-57)

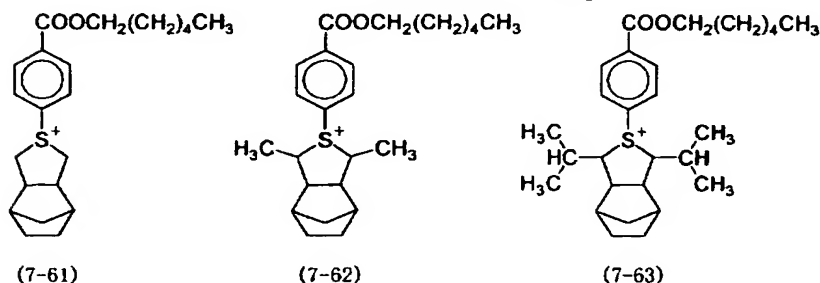
【0162】

【化104】



【0163】

\*10\*【化105】



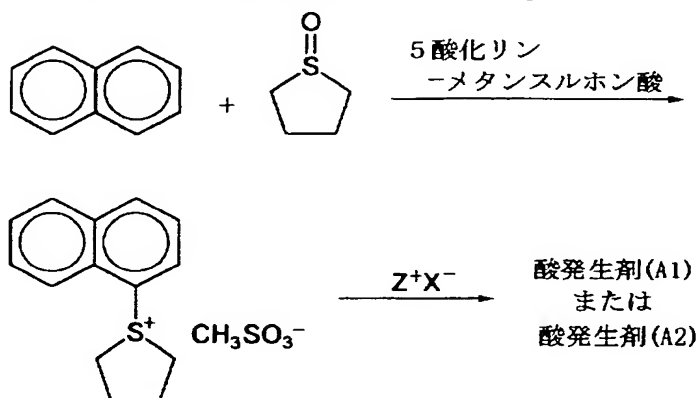
【0164】本発明における酸発生剤(A7)としては、特に、スルホニウムカチオンが式(7-13)、式(7-14)、式(7-15)、式(7-31)、式(7-32)または式(7-33)で表され、X<sup>-</sup>が何れもC<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>である化合物等が好ましい。酸発生剤(A7)は、露光により超強酸性のスルホン酸を形成する作用を有するものであり、特に、ポジ型およびネガ型の感放射線性樹脂組成物における感放射線性酸発生剤として極めて好適に使用することができる。

【0165】ここで、本発明の各酸発生剤の合成方法について説明する。酸発生剤(A1)および酸発生剤(A2)は、例えば、下記式に示すように(但し、各反応原※

20※料中の反応に関与しない置換基は記載を省略する。)、対応するナフタレン系化合物と対応する5員環スルホキシド系化合物とを、5酸化リン-メタンスルホン酸の如き強酸性化合物の共存下で求電子置換反応させることにより、メタンスルホン酸スルホニウム塩を得たのち、対応するオニウム塩化合物Z<sup>+</sup>X<sup>-</sup>とイオン交換反応を行うことにより、合成することができる。また、酸発生剤(A5)および酸発生剤(A6)は、前記ナフタレン系化合物に代えて、対応するベンゼン系化合物を用いることにより、前記と同様にして合成することができる。

【0166】

【化106】



【0167】酸発生剤(A4)は、例えば、下記式に示すように(但し、各反応原料中の反応に関与しない置換基は記載を省略する。)、ノルボルナン-2,3-ジメタノール系化合物に脱離性置換基Yを導入した中間体を、有機溶媒中、加熱下で、硫化ナトリウムで処理することにより環化させて、5員環スルフィド系化合物としたのち、過酸化水素の如き酸化剤を作用させることによ

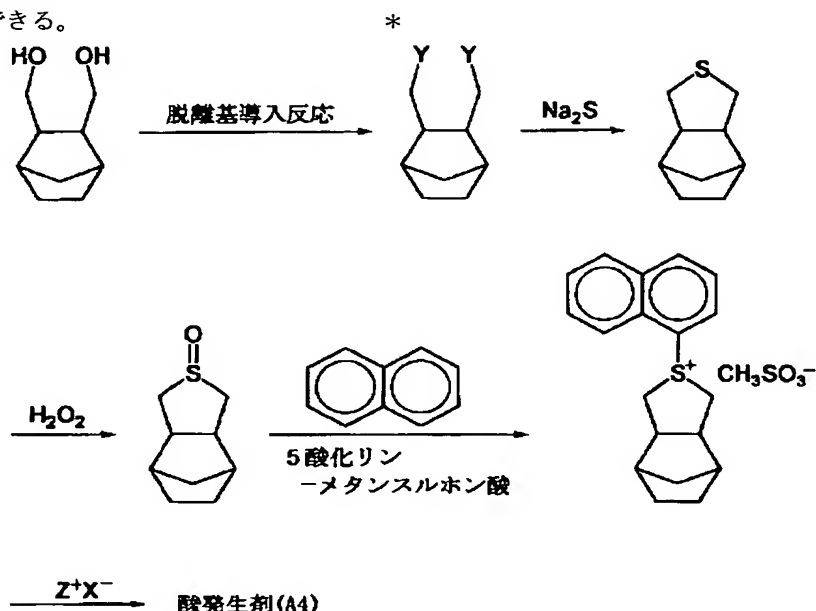
り、対応する5員環スルホキシド系化合物を得る。その後、該5員環スルホキシド系化合物と対応するナフタレン系化合物とを、5酸化リン-メタンスルホン酸の如き強酸性化合物の共存下で求電子置換反応させることにより、メタンスルホン酸スルホニウム塩を得たのち、対応するオニウム塩化合物Z<sup>+</sup>X<sup>-</sup>とイオン交換反応を行うことにより、合成することができる。また、酸発生剤

57

58

(A 7) は、前記ナフタレン系化合物に代えて、対応するベンゼン系化合物を用いることにより、前記と同様にして合成することができる。

\*【0168】  
【化107】



#### 【0169】ポジ型感放射線性樹脂組成物

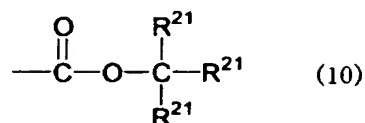
本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物は、(A) 酸発生剤 (A 1)、酸発生剤 (A 2)、酸発生剤 (A 4)、酸発生剤 (A 5)、酸発生剤 (A 6) および酸発生剤 (A 7) の群から選ばれる少なくとも1種からなる感放射線性酸発生剤 (以下、「酸発生剤 (A)」ともいう。)、並びに (B) 酸解離性基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸解離性基が解離したときにアルカリ可溶性となる樹脂 (以下、「樹脂 (B)」という。) を含有することを特徴とするポジ型感放射線性樹脂組成物、からなる。ここでいう「アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性」とは、樹脂 (B) を含有する感放射線性樹脂組成物から形成されたレジスト被膜からレジストパターンを形成する際に採用されるアルカリ現像条件下で、当該レジスト被膜の代わりに樹脂 (B) のみを用いた被膜を現像した場合に、当該被膜の初期膜厚の50%以上が現像後に残存する性質を意味する。

#### 【0170】—樹脂 (B)—

以下、樹脂 (B) について説明する。樹脂 (B) における酸解離性基としては、酸の存在下で解離して酸性官能基、好ましくはカルボキシル基を生じる炭素数20以下の有機基が望ましい。好ましい酸解離性基としては、例えば、下記一般式 (10) で表される基 (以下、「酸解離性基 (I)」という。)、下記一般式 (11) で表される基 (以下、「酸解離性基 (II)」という。) 等を挙げることができる。

#### 【0171】

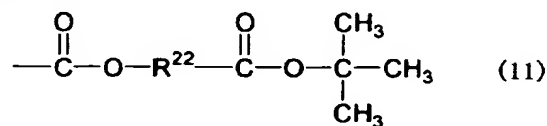
#### 【化108】



〔一般式 (10) において、各 R<sup>21</sup> は相互に独立に炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または脂環族構造を有する炭素数4~20の1価の炭化水素基もしくはその誘導体を示すか、あるいは何れか2つの R<sup>21</sup> が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子と共に脂環族構造を有する炭素数4~20の2価の炭化水素基もしくはその誘導体を形成し、残りの R<sup>21</sup> が炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または脂環族構造を有する炭素数4~20の1価の炭化水素基もしくはその誘導体である。〕

#### 【0172】

#### 【化109】



〔一般式 (11) において、R<sup>22</sup> は主鎖炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状の2価の炭化水素基または脂環族構造を有する炭素数3~15の2価の炭化水素基を示す。〕

【0173】酸解離性基 (I) においては、そのカルボニルオキシ基とーC (R<sup>21</sup>)<sub>3</sub> 基との間が酸の存在下で解離し、また酸解離性有機基 (II) においては、そのーブトキシカルボニル基中のカルボニルオキシ基とーブチル基との間が酸の存在下で解離する。

50 【0174】一般式 (10) において、R<sup>21</sup> の炭素数1

～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基等を挙げることができる。これらのアルキル基のうち、特に、メチル基、エチル基等が好ましい。

【0175】また、 $R^{21}$ の脂環族構造を有する炭素数4～20の1価の炭化水素基（以下、「1価の脂環式炭化水素基」という。）、および何れか2つの $R^{21}$ が相互に結合して形成した脂環族構造を有する炭素数4～20の2価の炭化水素基（以下、「2価の脂環式炭化水素基」という。）としては、例えば、ノルボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン、アダマンタンや、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等のシクロアルカン類等に由来する脂肪族環からなる基；これらの脂肪族環からなる基を、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基等の炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基の1種以上あるいは1個以上で置換した基等を挙げることができる。これらの1価または2価の脂環式炭化水素基のうち、特に、ノルボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン、アダマンタンまたはシクロヘキサンに由来する脂肪族環からなる基や、これらの脂肪族環からなる基を前記アルキル基で置換した基等が好ましい。

【0176】また、前記1価または2価の脂環式炭化水素基の誘導体としては、例えば、ヒドロキシ基；カルボキシ基；ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシ-*n*-プロピル基、2-ヒドロキシ-*n*-プロピル基、3-ヒドロキシ-*n*-プロピル基、1-ヒドロキシ-*n*-ブチル基、2-ヒドロキシ-*n*-ブチル基、3-ヒドロキシ-*n*-ブチル基、4-ヒドロキシ-*n*-ブチル基等の炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のヒドロキシアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、*t*-ブトキシ基等の炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基；シアノ基；シアノメチル基、1-シアノエチル基、2-シアノエチル基、1-シアノプロピル基、2-シアノプロピル基、3-シアノプロピル基、1-シアノブチル基、2-シアノブチル基、3-シアノブチル基、4-シアノブチル基等の炭素数2～5の直鎖状もしくは分岐状のシアノアルキル基等の置換基を1種以上あるいは1個以上有する基を挙げることができる。これらの置換基のうち、特に、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ヒドロキシメチル基、シアノ基、シアノメチル基等が好ましい。

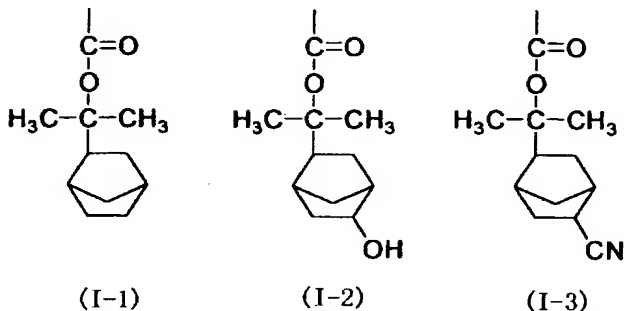
【0177】次に、一般式(11)において、 $R^{22}$ の主

鎖炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状の2価の炭化水素基としては、例えば、メチレン基、1-メチルー1、1-エチレン基、エチレン基、プロピレン基、1, 1-ジメチルエチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基等を挙げることができる。また、 $R^{22}$ の脂環族構造を有する炭素数3～15の2価の炭化水素基（以下、「2価の脂環式炭化水素基」という。）としては、例えば、ノルボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン、アダマンタンや、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等のシクロアルカン類等に由来する脂肪族環からなる基；これらの脂肪族環からなる基を、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基等の炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基の1種以上あるいは1個以上で置換した基等を挙げることができる。これらの2価の脂環式炭化水素基のうち、特に、ノルボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン、アダマンタンまたはシクロヘキサンに由来する脂肪族環からなる基や、これらの脂肪族環からなる基を前記アルキル基で置換した基等が好ましい。

【0178】酸解離性基(I)の好ましい具体例としては、*t*-ブトキシカルボニル基や、下記式(I-1)～(I-49)で表される基等を挙げることができる。

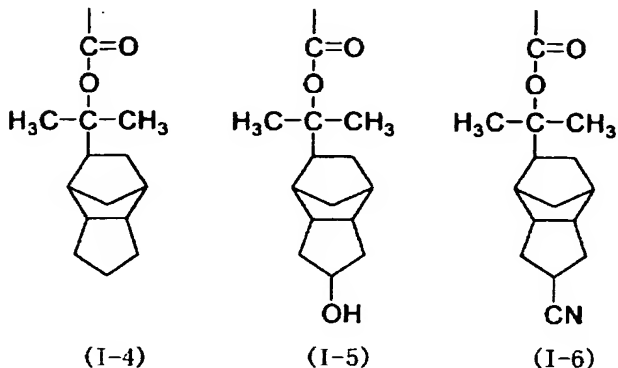
【0179】

【化110】



【0180】

【化111】

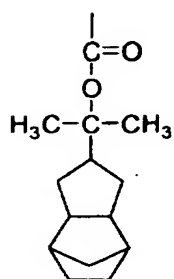


61

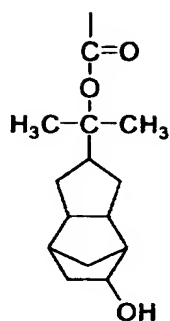
62

【0181】

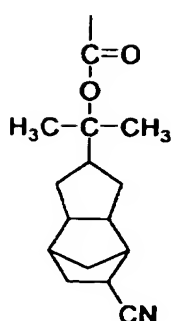
【化112】



(I-7)



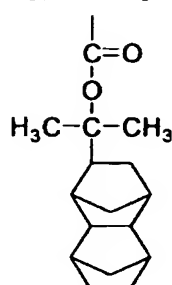
(I-8)



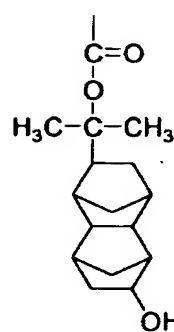
(I-9)

10

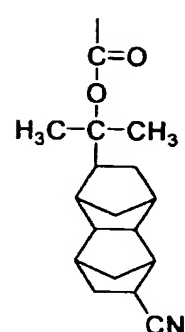
【化113】



(I-10)



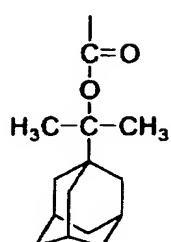
(I-11)



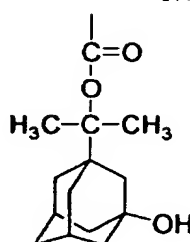
(I-12)

【0183】

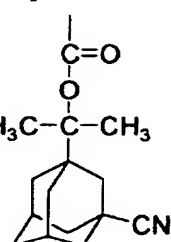
【化114】



(I-13)



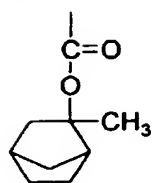
(I-14)



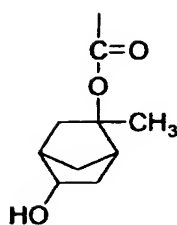
(I-15)

【0184】

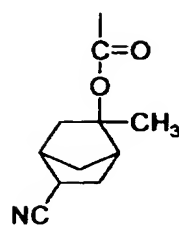
【化115】



(I-16)

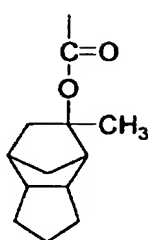


(I-17)

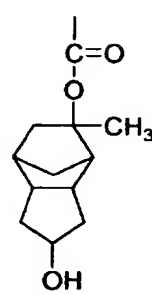


(I-18)

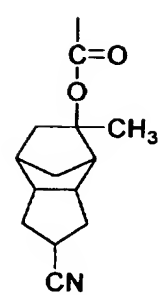
30



(I-22)



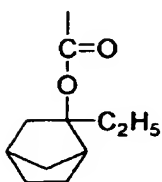
(I-23)



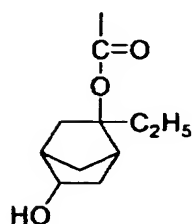
(I-24)

【0185】

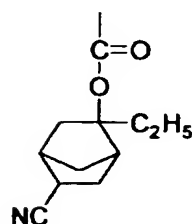
【化116】



(I-19)



(I-20)

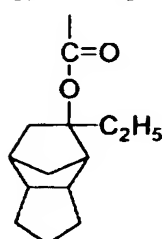


(I-21)

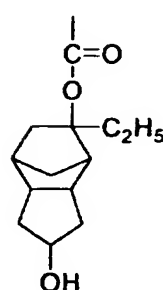
40

【0187】

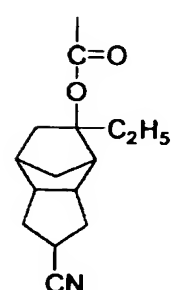
【化118】



(I-25)



(I-26)



(I-27)

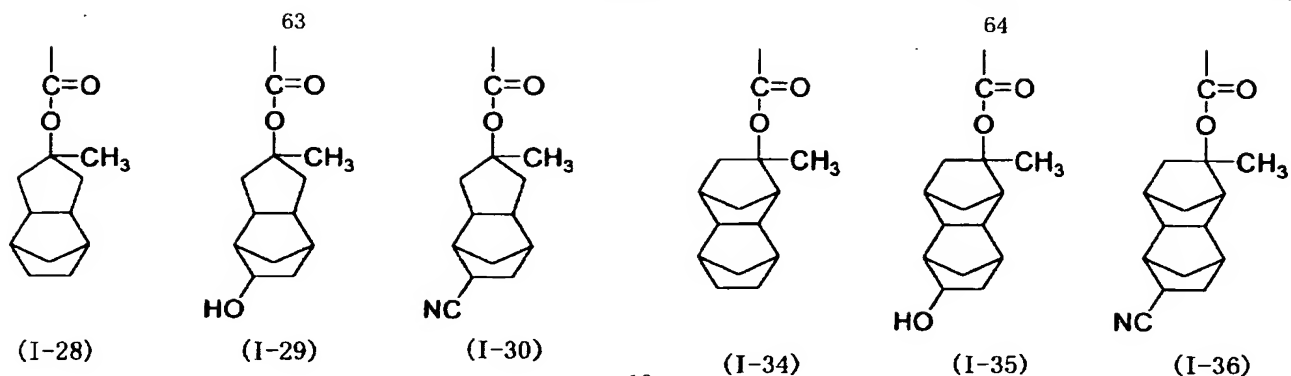
【0186】

【化117】

【0188】

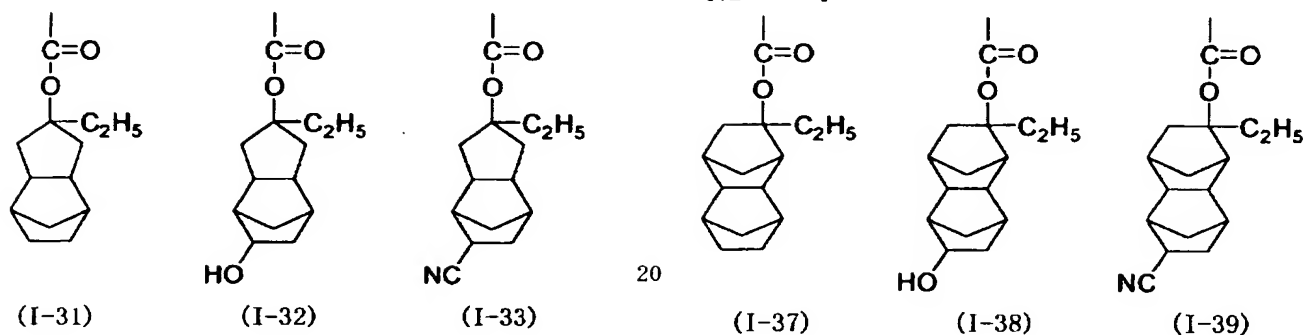
【化119】





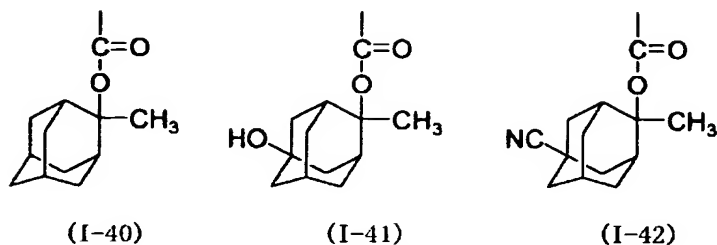
【0189】  
【化120】

【0191】  
【化122】



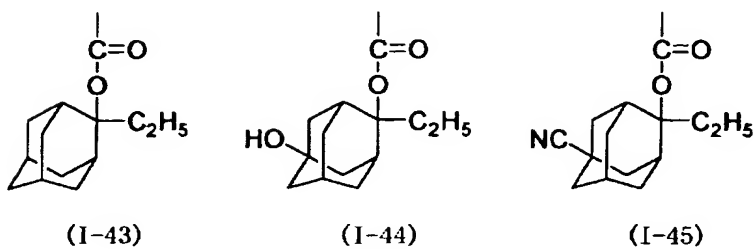
【0190】  
【化121】

【0192】  
【化123】



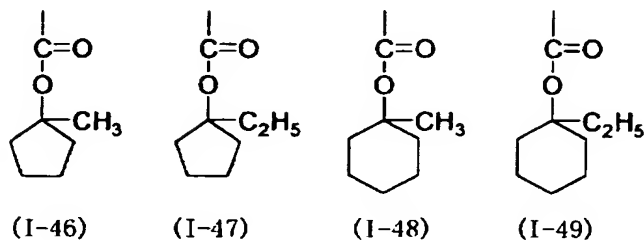
【0193】

\* \* 【化124】



【0194】

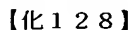
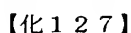
※40※ 【化125】



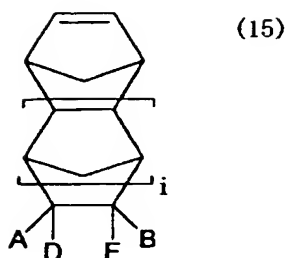
【0195】これらの酸解離性基 (I) のうち、 $\alpha$ -ブ  
トキシカルボニル基や、式 (I-1)、式 (I-2)、式  
(I-10)、式 (I-11)、式 (I-13)、式 (I-14)、式

(I-16)、式 (I-17)、式 (I-34)、式 (I-35)、式  
(I-40)、式 (I-41)、式 (I-48) または式 (I-49) で  
50 表される基等が好ましい。

【化 1 2 6】



・【化129】



【一般式(15)において、A、B、D、Eおよびiは一般式(14)のそれぞれA、B、D、Eおよびiと同義である。】

【0205】酸解離性基含有ノルボルネン誘導体としては、例えば、Aが式(I-1)、式(I-2)、式(I-10)、式(I-11)、式(I-13)、式(I-14)、式(I-16)、式(I-17)、式(I-34)、式(I-35)、式(I-40)、式(I-41)、式(I-48)または式(I-49)で表される基の群から選ばれる基であり、B、DおよびEが水素原子であり、iが0である化合物や、

【0206】5-*t*-ブトキシカルボニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(1-エトキシエトキシカルボニル)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(1-シクロヘキシルオキシエトキシカルボニル)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-*t*-ブトキシカルボニルメトキシカルボニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-テトラヒドロフラニルオキシカルボニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、

【0207】5-メチル-5-*t*-ブトキシカルボニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-(1-エトキシエトキシカルボニル)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-(1-シクロヘキシルオキシエトキシカルボニル)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-*t*-ブトキシカルボニルメトキシカルボニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-テトラヒドロフラニルオキシカルボニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、

【0208】5,6-ジ(*t*-ブトキシカルボニル)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ジ(*t*-ブトキシカルボニルメトキシカルボニル)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ジ(1-シクロヘキシルオキシエトキシカルボニル)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ジ(*t*-ブトキシカルボニルメトキシカルボニル)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ジ(テトラヒドロフラニルオキシカルボニル)ビスクロ[2.2.1]ヘ

プト-2-エン、5,6-ジ(テトラヒドロピラニルオキシカルボニル)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン等のビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン誘導体類；

【0209】Aが式(I-1)、式(I-2)、式(I-10)、式(I-11)、式(I-13)、式(I-14)、式(I-16)、式(I-17)、式(I-34)、式(I-35)、式(I-40)、式(I-41)、式(I-48)または式(I-49)で表される基の群から選ばれる基であり、B、DおよびEが水素原子であり、iが1である化合物や、

【0210】8-*t*-ブトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、8-(1-エトキシエトキシカルボニル)テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、8-(1-シクロヘキシルオキシエトキシカルボニル)テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、8-*t*-ブトキシカルボニルメトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、8-テトラヒドロフラニルオキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、8-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、

【0211】8-メチル-8-*t*-ブトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-(1-エトキシエトキシカルボニル)テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-(1-シクロヘキシルオキシエトキシカルボニル)テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-*t*-ブトキシカルボニルメトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-テトラヒドロフラニルオキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、

【0212】8,9-ジ(*t*-ブトキシカルボニル)テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、8,9-ジ(1-エトキシエトキシカルボニル)テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、8,9-ジ(1-シクロヘキシルオキシエトキシカルボニル)テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、8,9-ジ(*t*-ブトキシカルボニルメトキシカルボニル)テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、8,9-ジ(テトラヒドロフラニルオキシカルボニル)テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、8,9-ジ(テトラヒドロピラニルオキシカルボニル)テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ド

【0215】ノルボルネン（即ち、ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン）、5-メチルビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、5-エチルビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、5-n-プロピルビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、5-n-ブチルビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、5-n-ペンチルビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、5-n- 50

【0217】テトラシクロ〔4. 4. 0. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10</sup>〕ドデカ-3-エン、8-メチルテトラシクロ

[4. 4. 0. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10</sup>]ドデカー3-エン、8-エチルテトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10</sup>]ドデカー3-エン、8-n-プロピルテトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10</sup>]ドデカー3-エン、8-n-ブチルテトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10</sup>]ドデカー3-エン、8-n-ペンチルテトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10</sup>]ドデカー3-エン、8-n-ヘキシルテトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10</sup>]ドデカー3-エン、8-ヒドロキシテトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10</sup>]ドデカー3-エン、8-ヒドロキシメチルテトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10</sup>]ドデカー3-エン、8-フルオロテトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10</sup>]ドデカー3-エン、8-フルオロメチルテトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10</sup>]ドデカー3-エン、8-ジフルオロメチルテトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10</sup>]ドデカー3-エン、8-トリフルオロメチルテトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10</sup>]ドデカー3-エン、8-ペンタフルオロエチルテトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10</sup>]ドデカー3-エン、8-(2-ヒドロキシ-2-トリフルオロメチルエチル)テトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10</sup>]ドデカー3-エン、8-{2-ヒドロキシ-2, 2-ビス(トリフルオロメチル)エチル}テトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10</sup>]ドデカー3-エン、

【0218】8, 8-ジフルオロテトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10</sup>]ドデカー3-エン、8, 9-ジフルオロテトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10</sup>]ドデカー3-エン、8, 8-ビス(トリフルオロメチル)テトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10</sup>]ドデカー3-エン、8, 9-ビス(トリフルオロメチル)テトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10</sup>]ドデカー3-エン、8-メチル-8-トリフルオロメチルテトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10</sup>]ドデカー3-エン、8, 8, 9-トリフルオロテトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10</sup>]ドデカー3-エン、8, 8, 9-トリス(トリフルオロメチル)テトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10</sup>]ドデカー3-エン、8, 8, 9, 9-テトラフルオロテトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10</sup>]ドデカー3-エン、8, 8, 9, 9-テトラキス(トリフルオロメチル)テトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10</sup>]ドデカー3-エン、8, 8-ジフルオロ-9, 9-ビス(トリフルオロメチル)テトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10</sup>]ドデカー3-エン、8, 9-ジフルオロ-8, 9-ビス(トリフルオロメチル)テトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10</sup>]ドデカー3-エン、

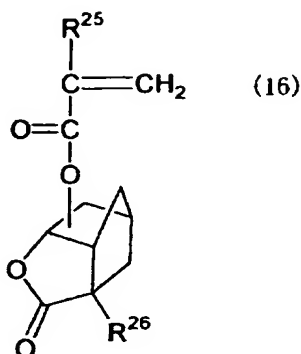
【0219】8, 8, 9-トリフルオロ-9-トリフルオロメチルテトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10</sup>]ドデカー3-エン、8, 8, 9-トリフルオロ-9-

トリフルオロメチルテトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10</sup>]ドデカー3-エン、8, 8, 9-トリフルオロ-9-ペンタフルオロプロボキシテトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10</sup>]ドデカー3-エン、8-フルオロ-8-ペンタフルオロエチル-9, 9-ビス(トリフルオロメチル)テトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10</sup>]ドデカー3-エン、8, 9-ジフルオロ-8-ヘプタフルオロイソプロピル-9-トリフルオロメチルテトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10</sup>]ドデカー3-エン、8-クロロ-8, 9, 9-トリフルオロテトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10</sup>]ドデカー3-エン、8, 9-ジクロロ-8, 9-ビス(トリフルオロメチル)テトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10</sup>]ドデカー3-エン、8-(2, 2, 2-トリフルオロカルボエトキシ)テトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10</sup>]ドデカー3-エン、8-メチル-8-(2, 2, 2-トリフルオロカルボエトキシ)テトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10</sup>]ドデカー3-エン、

【0220】ジシクロペンタジエン、トリシクロ[5. 2. 1. 0<sup>2.6</sup>]デカー8-エン、トリシクロ[5. 2. 1. 0<sup>2.6</sup>]デカー3-エン、トリシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2.5</sup>]ウンデカー3-エン、トリシクロ[6. 2. 1. 0<sup>1.8</sup>]ウンデカー9-エン、トリシクロ[6. 2. 1. 0<sup>1.8</sup>]ウンデカー4-エン、テトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10</sup>. 0<sup>1.6</sup>]ドデカー3-エン、8-メチルテトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10</sup>. 0<sup>1.6</sup>]ドデカー3-エン、8-エチリデンテトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.12</sup>]ドデカー3-エン、8-エチリデンテトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10</sup>. 0<sup>1.6</sup>]ドデカー3-エン、ペンタシクロ[6. 5. 1. 1<sup>3.6</sup>. 0<sup>2.7</sup>. 0<sup>9.13</sup>]ペンタデカー4-エン、ペンタシクロ[7. 4. 0. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>9.12</sup>. 0<sup>8.13</sup>]ペンタデカー3-エン等の他のノルボルネン系誘導体；

【0221】(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸2-メチルプロピル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸シクロプロピル、(メタ)アクリル酸シクロペンチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキセニル、(メタ)アクリル酸4-メトキシシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸2-シクロプロピルオキシカルボニルエチル、(メタ)アクリル酸2-シクロペンチルオキシカルボニルエチル、(メタ)アクリル酸2-シクロヘキシルオキシカルボニルエチル、(メタ)アクリル酸2-シクロヘキセニルオキシカルボニルエチル、(メタ)アクリル酸2-(4-メトキ

シシクロヘキシル) オキシカルボニルエチル、下記式  
(16) で表される化合物  
【0222】  
【化130】



〔式(16)において、R<sup>25</sup>は水素原子またはメチル基を示し、R<sup>26</sup>は水素原子または炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を示す。〕等の有橋式炭化水素骨格をもたない(メタ)アクリル酸エステル類；

【0223】α-ヒドロキシメチルアクリル酸メチル、α-ヒドロキシメチルアクリル酸エチル、α-ヒドロキシメチルアクリル酸n-プロピル、α-ヒドロキシメチルアクリル酸n-ブチル等のα-ヒドロキシメチルアクリル酸エステル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル類；(メタ)アクリロニトリル、α-クロロアクリロニトリル、クロトンニトリル、マレインニトリル、フマロニトリル、メサコンニトリル、シトラコンニトリル、イタコンニトリル等の不飽和ニトリル化合物；(メタ)アクリルアミド、N、N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、フマルアミド、メサコンアミド、シトラコンアミド、イタコンアミド等の不飽和アミド化合物；N-ビニル-ε-カプロラクタム、N-ビニルピロリドン、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール等の他の含窒素ビニル化合物；(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、メサコン酸等の不飽和カルボン酸(無水物)類；(メタ)アクリル酸2-カルボキシエチル、(メタ)アクリル酸2-カルボキシプロピル、(メタ)アクリル酸3-カルボキシプロピル、(メタ)アクリル酸4-カルボキシブチル、(メタ)アクリル酸4-カルボキシシクロヘキシル等の不飽和カルボン酸の有橋式炭化水素骨格をもたないカルボキシル基含有エステル類；

【0224】α-(メタ)アクリロイルオキシ-β-メトキシカルボニル-γ-ブチロラクトン、α-(メタ)アクリロイルオキシ-β-エトキシカルボニル-γ-ブチロラクトン、α-(メタ)アクリロイルオキシ-β-n-プロポキシカルボニル-γ-ブチロラクトン、α-(メタ)アクリロイルオキシ-β-i-プロポキシカル

ボニル-γ-ブチロラクトン、α-(メタ)アクリロイルオキシ-β-n-ブトキシカルボニル-γ-ブチロラクトン、α-(メタ)アクリロイルオキシ-β-(2-メチルプロポキシ)カルボニル-γ-ブチロラクトン、α-(メタ)アクリロイルオキシ-β-(1-メチルプロポキシ)カルボニル-γ-ブチロラクトン、α-(メタ)アクリロイルオキシ-β-t-ブトキシカルボニル-γ-ブチロラクトン、α-(メタ)アクリロイルオキシ-β-シクロヘキシルオキシカルボニル-γ-ブチロラクトン、α-(メタ)アクリロイルオキシ-β-(4-t-ブチルシクロヘキシルオキシ)カルボニル-γ-ブチロラクトン、α-(メタ)アクリロイルオキシ-β-フェノキシカルボニル-γ-ブチロラクトン、α-(メタ)アクリロイルオキシ-β-(1-エトキシエトキシ)カルボニル-γ-ブチロラクトン、α-(メタ)アクリロイルオキシ-β-(1-シクロヘキシルオキシエトキシ)カルボニル-γ-ブチロラクトン、α-(メタ)アクリロイルオキシ-β-t-ブトキシカルボニルメトキシカルボニル-γ-ブチロラクトン、α-(メタ)アクリロイルオキシ-β-テトラヒドロフランオキシカルボニル-γ-ブチロラクトン、α-(メタ)アクリロイルオキシ-β-テトラヒドロピラニルオキシカルボニル-γ-ブチロラクトン、

【0225】α-メトキシカルボニル-β-(メタ)アクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン、α-エトキシカルボニル-β-(メタ)アクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン、α-n-プロポキシカルボニル-β-(メタ)アクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン、α-i-プロポキシカルボニル-β-(メタ)アクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン、α-n-ブトキシカルボニル-β-(メタ)アクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン、α-(2-メチルプロポキシ)カルボニル-β-(メタ)アクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン、α-(1-メチルプロポキシ)カルボニル-β-(メタ)アクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン、α-t-ブトキシカルボニル-β-(メタ)アクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン、α-シクロヘキシルオキシカルボニル-β-(メタ)アクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン、α-(4-t-ブチルシクロヘキシルオキシ)カルボニル-β-(メタ)アクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン、α-フェノキシカルボニル-β-(メタ)アクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン、α-(1-エトキシエトキシ)カルボニル-β-(メタ)アクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン、α-(1-シクロヘキシルオキシエトキシ)カルボニル-β-(メタ)アクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン、α-t-ブトキシカルボニルメトキシカルボニル-β-(メタ)アクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン、α-テトラヒドロフランオキシカルボニル-β-(メタ)アクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン、α-テ

・ トラヒドロピラニルオキシカルボニル-β-(メタ) アクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン等の酸解離性基を有する(メタ)アクリロイルオキシラクトン化合物;

【0226】α-(メタ)アクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン、α-(メタ)アクリロイルオキシ-β-フルオロ-γ-ブチロラクトン、α-(メタ)アクリロイルオキシ-β-ヒドロキシ-γ-ブチロラクトン、α-(メタ)アクリロイルオキシ-β-メチル-γ-ブチロラクトン、α-(メタ)アクリロイルオキシ-β-エチル-γ-ブチロラクトン、α-(メタ)アクリロイルオキシ-β、β-ジメチル-γ-ブチロラクトン、α-(メタ)アクリロイルオキシ-β-メトキシ-γ-ブチロラクトン、β-(メタ)アクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン、α-フルオロ-β-(メタ)アクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン、α-ヒドロキシ-β-(メタ)アクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン、α-メチル-β-(メタ)アクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン、α-エチル-β-(メタ)アクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン、α、α-ジメチル-β-(メタ)アクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン、α

20 -メトキシ-β-(メタ)アクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン、α-(メタ)アクリロイルオキシ-δ-メバロラクトン等の酸解離性基をもたない(メタ)アクリロイルオキシラクトン化合物等の単官能性単量体や、

【0227】1, 2-アダマンタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 3-アダマンタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 4-アダマンタンジオールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカニルジメチロールジ(メタ)アクリレート等の有橋式炭化水素骨格を有30 する多官能性単量体;

【0228】メチレングリコールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1, 8-オクタジオールジ(メタ)アクリレート、1, 9-ノナジオールジ(メタ)アクリレート、1, 4-ビス(2-ヒドロキシプロピル)ベンゼンジ40 (メタ)アクリレート、1, 3-ビス(2-ヒドロキシプロピル)ベンゼンジ(メタ)アクリレート等の有橋式炭化水素骨格をもたない多官能性単量体等の多官能性単量体を挙げることができる。

【0229】本発明におけるさらに好ましい樹脂(B)としては、例えば、その酸解離性基(I)が前記式(I-1)~(I-49)で表される基である(メタ)アクリル系繰返し単位(α1)およびその酸解離性基(I)が前記式(I-1)~(I-49)で表される基であるノルボルネン系繰返し単位(β)の群から選ばれる脂環族構造を有する繰返し単位を含有し、また場合により含有される他の50

繰返し単位(i)も、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンやその誘導体、テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エンやその誘導体、有橋式炭化水素骨格を有する他の単官能性単量体、有橋式炭化水素骨格を有する多官能性単量体等の脂環族構造を有する単量体に由来する単位、あるいは前記式(16)で表される化合物に由来する単位である樹脂等である。

【0230】樹脂(B)において、(メタ)アクリル系繰返し単位(α1)、(メタ)アクリル系繰返し単位(α2)およびノルボルネン系繰返し単位(β)の合計含有率は、全繰返し単位に対して、通常、5~60モル%、好ましくは10~50モル%、さらに好ましくは15~40モル%である。この場合、前記合計含有率が5モル%未満では、レジストとしての解像度が低下する傾向があり、一方60モル%を超えると、現像性が低下して、スカム(現像残り)が発生しやすくなる傾向がある。さらに、他の繰返し単位(i)の含有率は、全繰返し単位に対して、通常、60モル%以下、好ましくは50モル%以下である。

【0231】樹脂(B)は、例えば、その各繰返し単位を与える単量体(混合物)を、ヒドロパーオキシド類、ジアルキルパーオキシド類、ジアシルパーオキシド類、アゾ化合物等のラジカル重合開始剤を使用し、必要に応じて連鎖移動剤の存在下、適当な溶媒中で(共)重合することにより製造することができる。前記重合に使用される溶媒としては、例えば、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、n-ノナン、n-デカン等のアルカン類;シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、デカリン、ノルボルナン等のシクロアルカン類;ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン等の芳香族炭化水素類;クロロブタン類、ブromoヘキサン類、ジクロロエタン類、ヘキサメチレンジブロミド、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類;酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、プロピオン酸メチル等の飽和カルボン酸エステル類;テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン類、ジエトキシエタン類等のエーテル類等を挙げることができる。これらの溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。また、前記重合における反応温度は、通常、40~120℃、好ましくは50~90℃であり、反応時間は、通常、1~48時間、好ましくは1~24時間である。

【0232】樹脂(B)のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算重量平均分子量(以下、「Mw」という。)は、通常、3,000~300,000、好ましくは4,000~200,000、さらに好ましくは5,000~100,000である。この場合、樹脂(B)のMwが3,000未満では、レジストとしての耐熱性が低下する傾向があり、一方300,000を超えると、レジストとしての

現像性が低下する傾向がある。また、樹脂 (B) の Mw とゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によるポリスチレン換算数平均分子量 (以下、「Mn」という。) との比 (Mw/Mn) は、通常、1~5、好ましくは1~3である。なお、樹脂 (B) は、ハロゲン、金属等の不純物が少ないほど好ましく、それにより、レジストとしての感度、解像度、プロセス安定性、パターン形状等をさらに改善することができる。樹脂 (B) の精製法としては、例えば、水洗、液々抽出等の化学的精製法や、これらの化学的精製法と限外ろ過、遠心分離等の物理的精製法との組み合わせ等を挙げることができる。本発明において、樹脂 (B) は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

#### 【0233】—添加剤—

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物には、必要に応じて、酸発生剤 (A) 以外の感放射線性酸発生剤 (以下、「他の酸発生剤」という。)、酸拡散制御剤、酸解離性基を有する脂環族添加剤、界面活性剤、増感剤等の各種の添加剤を配合することができる。

【0234】他の酸発生剤としては、例えば、他のオニウム塩化合物、ハロゲン含有化合物、ジアゾケトン化合物、スルホン化合物、スルホン酸化合物等を挙げることができる。好ましい他の酸発生剤としては、例えば、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロー n-ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロー n-オクタンスルホネート、ビス (4-t-ブチルフェニル) ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス (4-t-ブチルフェニル) ヨードニウムノナフルオロー n-ブタンスルホネート、ビス (4-t-ブチルフェニル) ヨードニウムパーフルオロー n-オクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロー n-ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロー n-オクタンスルホネート、シクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシル・メチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジシクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、2-オキソシクロヘキシルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、

【0235】4-ヒドロキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー n-ブタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムパーフルオロー n-オクタンスルホネート、4-n-ブトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-n-ブトキシ-1-ナフチル

ルテトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー n-ブタンスルホネート、4-n-ブトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムパーフルオロー n-オクタンスルホネート、1-(1-ナフチルアセトメチル) テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(1-ナフチルアセトメチル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー n-ブタンスルホネート、1-(1-ナフチルアセトメチル) テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロー n-オクタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー n-ブタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロー n-オクタンスルホネート、

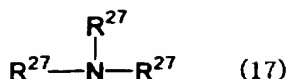
【0236】トリフルオロメタンスルホニルビシクロ [2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボジイミド、ノナフルオロー n-ブタンスルホニルビシクロ [2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボジイミド、パーフルオロー n-オクタンスルホニルビシクロ [2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボジイミド、N-ヒドロキシスクシイミドトリフルオロメタンスルホネート、N-ヒドロキシスクシイミドノナフルオロー n-ブタンスルホネート、N-ヒドロキシスクシイミドパーフルオロー n-オクタンスルホネート、1, 8-ナフタレンジカルボン酸イミドトリフルオロメタンスルホネート等を挙げることができる。前記他の酸発生剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0237】他の酸発生剤の使用割合は、各酸発生剤の種類に応じて適宜選定されるが、酸発生剤 (A) と他の酸発生剤との合計に対して、好ましくは70重量%以下、さらに好ましくは50重量%以下である。この場合、他の酸発生剤の使用割合が70重量%を超えると、本発明における所期の効果が低下する傾向がある。

【0238】また、前記酸拡散制御剤は、露光により酸発生剤 (B) から生じる酸のレジスト被膜中における拡散現象を制御し、非露光領域における好ましくない化学反応を抑制する作用を有する成分である。このような酸拡散制御剤を配合することにより、得られる感放射線性樹脂組成物の貯蔵安定性が向上し、またレジストとしての解像度がさらに向上するとともに、露光から現像処理までの引き置き時間 (PED) の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れた組成物が得られる。酸拡散制御剤としては、レジストパターンの形成工程中の露光や加熱処理により塩基性が変化しない含窒素有機化合物が好ましい。このような含窒素有機化合物としては、例えば、下記一般式 (17)



【0239】  
【化131】



〔一般式(17)において、各 $R^{27}$ は相互に独立に水素原子、置換もしくは非置換の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、置換もしくは非置換のアリール基または置換もしくは非置換のアラルキル基を示す。〕

【0240】で表される化合物(以下、「含窒素化合物(イ)」という。)、同一分子内に窒素原子を2個有する化合物(以下、「含窒素化合物(ロ)」という。)、窒素原子を3個以上有するポリアミノ化合物や重合体(以下、これらをまとめて「含窒素化合物(ハ)」という。)、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環化合物等を挙げることができる。

【0241】含窒素化合物(イ)としては、例えば、 $n$ -ヘキシルアミン、 $n$ -ヘプチルアミン、 $n$ -オクチルアミン、 $n$ -ノニルアミン、 $n$ -デシルアミン、シクロヘキシルアミン等のモノ(シクロ)アルキルアミン類； $2n$ -ブチルアミン、 $2n$ -ペンチルアミン、 $2n$ -ヘキシルアミン、 $2n$ -ヘプチルアミン、 $2n$ -オクチルアミン、 $2n$ -ノニルアミン、 $2n$ -デシルアミン、シクロヘキシルメチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等のジ(シクロ)アルキルアミン類；トリエチルアミン、トリ- $n$ -プロピルアミン、トリ- $n$ -ブチルアミン、トリ- $n$ -ペンチルアミン、トリ- $n$ -ヘキシルアミン、トリ- $n$ -ヘプチルアミン、トリ- $n$ -オクチルアミン、トリ- $n$ -ノニルアミン、トリ- $n$ -デシルアミン、シクロヘキシルジメチルアミン、メチルジシクロヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン等のトリ(シクロ)アルキルアミン類；アニリン、 $N$ -メチルアニリン、 $N$ 、 $N$ -ジメチルアニリン、 $2$ -メチルアニリン、 $3$ -メチルアニリン、 $4$ -メチルアニリン、 $4$ -ニトロアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、ナフチルアミン等の芳香族アミン類を挙げることができる。

【0242】含窒素化合物(ロ)としては、例えば、エチレンジアミン、 $N$ 、 $N$ 、 $N'$ 、 $N'$ -テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、 $4$ 、 $4'$ -ジアミノジフェニルメタン、 $4$ 、 $4'$ -ジアミノジフェニルエーテル、 $4$ 、 $4'$ -ジアミノベンゾフェノン、 $4$ 、 $4'$ -ジアミノジフェニルアミン、 $2$ 、 $2$ -ビス(4-アミノフェニル)プロパン、 $2$ -(3-アミノフェニル)- $2$ -(4-アミノフェニル)プロパン、 $2$ -(4-アミノフェニル)- $2$ -(3-ヒドロキシフェニル)プロパン、 $2$ -(4-アミノフェニル)- $2$ -(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、 $1$ 、 $4$ -ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、 $1$ 、 $3$ -ビス[1-(4-ア

ミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、ビス(2-ジエチルアミノエチル)エーテル等を挙げることができる。含窒素化合物(ハ)としては、例えば、ポリエチレンジアミン、ポリアリルアミン、2-ジメチルアミノエチルアクリルアミドの重合体等を挙げることができる。

【0243】前記アミド基含有化合物としては、例えば、 $N$ - $t$ -ブトキシカルボニルジ- $n$ -オクチルアミン、 $N$ - $t$ -ブトキシカルボニルジ- $n$ -ノニルアミン、 $N$ - $t$ -ブトキシカルボニルジ- $n$ -デシルアミン、 $N$ - $t$ -ブトキシカルボニルジシクロヘキシルアミン、 $N$ - $t$ -ブトキシカルボニル-1-アダマンチルアミン、 $N$ - $t$ -ブトキシカルボニル- $N$ -メチル-1-アダマンチルアミン、 $N$ 、 $N$ -ジ- $t$ -ブトキシカルボニル-1-アダマンチルアミン、 $N$ 、 $N$ -ジ- $t$ -ブトキシカルボニル- $N$ -メチル-1-アダマンチルアミン、 $N$ - $t$ -ブトキシカルボニル-4，4'-ジアミノジフェニルメタン、 $N$ ， $N'$ -ジ- $t$ -ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、 $N$ ， $N$ ， $N'$ ， $N'$ -テトラ- $t$ -ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、 $N$ ， $N'$ -ジ- $t$ -ブトキシカルボニル-1，7-ジアミノヘプタン、 $N$ ， $N'$ -ジ- $t$ -ブトキシカルボニル-1，8-ジアミノオクタン、 $N$ ， $N'$ -ジ- $t$ -ブトキシカルボニル-1，9-ジアミノノナン、 $N$ ， $N'$ -ジ- $t$ -ブトキシカルボニル-1，10-ジアミノデカン、 $N$ ， $N'$ -ジ- $t$ -ブトキシカルボニル-1，12-ジアミノドデカン、 $N$ ， $N'$ -ジ- $t$ -ブトキシカルボニル-4，4'-ジアミノジフェニルメタン、 $N$ - $t$ -ブトキシカルボニルベンズイミダゾール、 $N$ - $t$ -ブトキシカルボニル-2-メチルベンズイミダゾール、 $N$ - $t$ -ブトキシカルボニル-2-フェニルベンズイミダゾール等の $N$ - $t$ -ブトキシカルボニル基含有アミノ化合物のほか、ホルムアミド、 $N$ -メチルホルムアミド、 $N$ ， $N$ -ジメチルホルムアミド、アセトアミド、 $N$ -メチルアセトアミド、 $N$ ， $N$ -ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、ピロリドン、 $N$ -メチルピロリドン等を挙げることができる。

【0244】前記ウレア化合物としては、例えば、尿素、メチルウレア、1，1-ジメチルウレア、1，3-ジメチルウレア、1，1，3，3-テトラメチルウレア、1，3-ジフェニルウレア、トリ- $n$ -ブチルチオウレア等を挙げることができる。前記含窒素複素環化合物としては、例えば、イミダゾール、ベンズイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール、 $N$ - $t$ -ブトキシカルボニル-2-フェニルベンズイミダゾール等のイミダゾール類；ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、2-メチル-4-フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミ

ド、キノリン、4-ヒドロキシキノリン、8-オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類；ピペラジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン等のピペラジン類のほか、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、3-ピペリジノ-1, 2-プロパンジオール、モルホリン、4-メチルモルホリン、1, 4-ジメチルピペラジン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン等を挙げることができる。

【0245】これらの含窒素有機化合物のうち、含窒素化合物(イ)、含窒素化合物(ロ)、含窒素複素環化合物が好ましい。前記酸拡散制御剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0246】また、前記酸解離性基を有する脂環族添加剤は、ドライエッチング耐性、パターン形状、基板との接着性等をさらに改善する作用を示す成分である。このような脂環族添加剤としては、例えば、1-アダマンタンカルボン酸t-ブチル、1-アダマンタンカルボン酸t-ブトキシカルボニルメチル、1, 3-アダマンタンジカルボン酸ジ- t-ブチル、1-アダマンタン酢酸t-ブチル、1-アダマンタン酢酸t-ブトキシカルボニルメチル、1, 3-アダマンタンジ酢酸ジ- t-ブチル等のアダマンタン誘導体類；デオキシコール酸t-ブチル、デオキシコール酸t-ブトキシカルボニルメチル、デオキシコール酸2-エトキシエチル、デオキシコール酸2-シクロヘキシルオキシエチル、デオキシコール酸3-オキソシクロヘキシル、デオキシコール酸テトラヒドロピラニル、デオキシコール酸メバロノラクトンエステル等のデオキシコール酸エステル類；リトコール酸t-ブチル、リトコール酸t-ブトキシカルボニルメチル、リトコール酸2-エトキシエチル、リトコール酸2-シクロヘキシルオキシエチル、リトコール酸3-オキソシクロヘキシル、リトコール酸テトラヒドロピラニル、リトコール酸メバロノラクトンエステル等のリトコール酸エステル類等を挙げることができる。これらの脂環族添加剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0247】また、前記界面活性剤は、塗布性、ストリエーション、現像性等を改良する作用を示す成分である。このような界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンn-オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンn-ノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のノニオン系界面活性剤のほか、以下商品名で、KP341(信越化学工業(株)製)、ポリフローNo. 75, 同No. 95(共栄社化学(株)製)、エフトップEF301, 同EF303, 同EF352(トーケムプロダクツ(株)製)、メガフ

ァックスF171, 同F173(大日本インキ化学工業(株)製)、フロラードFC430, 同FC431(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710, サーフロンS-382, 同SC-101, 同SC-102, 同SC-103, 同SC-104, 同SC-105, 同SC-106(旭硝子(株)製)等を挙げることができる。これらの界面活性剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0248】また、前記増感剤は、放射線のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを酸発生剤(A)あるいは他の酸発生剤に伝達し、それにより酸の生成量を増加する作用を示すもので、感放射線性樹脂組成物のみかけの感度を向上させる効果を有する。このような増感剤としては、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ナフタレン類、ピアセチル、エオシン、ローズベンガル、ピレン類、アントラセン類、フェノチアジン類等を挙げることができる。これらの増感剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。また、染料あるいは顔料を配合することにより、露光部の潜像を可視化させて、露光時のハレーションの影響を緩和でき、接着助剤を配合することにより、基板との接着性を改善することができる。さらに、前記以外の添加剤としては、後述するアルカリ可溶性樹脂、酸解離性の保護基を有する低分子のアルカリ溶解性制御剤、ハレーション防止剤、保存安定化剤、消泡剤等を挙げることができる。

#### 【0249】一組成

以下に、本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物における主な成分の使用量ないし配合量を示す。酸発生剤(A)と他の酸発生剤との合計使用量は、レジストとしての感度および現像性を確保する観点から、樹脂(B)100重量部に対して、通常、0.1~10重量部、好ましくは0.5~8重量部である。この場合、酸発生剤(A)の使用量が0.1重量部未満では、感度および現像性が低下する傾向があり、一方10重量部を超えると、放射線に対する透明性が低下して、矩形のレジストパターンを得られ難くなる傾向がある。また、酸拡散制御剤の配合量は、樹脂(B)100重量部に対して、通常、15重量部以下、好ましくは10重量部以下、さらに好ましくは5重量部以下である。この場合、酸拡散制御剤の配合量が15重量部を超えると、レジストとしての感度や露光部の現像性が低下する傾向がある。なお、酸拡散制御剤の配合量が0.001重量部未満であると、プロセス条件によっては、レジストとしてのパターン形状や寸法忠実度が低下するおそれがある。また、脂環族添加剤の配合量は、樹脂(B)100重量部に対して、通常、50重量部以下、好ましくは30重量部以下である。この場合、脂環族添加剤の配合量が50重量部を超えると、レジストとしての耐熱性が低下する傾向がある。また、界面活性剤の配合量は、全酸発生剤成分と樹脂(B)との合計100重量部に対して、通常、2重量部

以下である。また、増感剤の配合量は、感放射線性樹脂組成物中の全樹脂成分100重量部に対して、通常、50重量部以下、好ましくは30重量部以下である。本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物は、特に化学増幅型ポジ型レジストとして有用である。

#### 【0250】ネガ型感放射線性樹脂組成物

本発明のネガ型感放射線性樹脂組成物は、(A)酸発生剤(A1)、酸発生剤(A2)および酸発生剤(A3)の群から選ばれる感放射線性酸発生剤(以下、「酸発生剤(A)」ともいう。)、並びに(C)アルカリ可溶性樹脂(以下、「樹脂(C)」という。))および(D)酸の存在下でアルカリ可溶性樹脂を架橋しうる化合物(以下、「架橋剤(D)」という。))を含有することを特徴とするネガ型感放射線性樹脂組成物、からなる。

#### 【0251】—樹脂(C)—

以下、樹脂(C)について説明する。樹脂(C)は、アルカリ現像液と親和性を示す酸性官能基、好ましくはカルボキシル基および/またはフェノール性水酸基を有する、アルカリ現像液に可溶な樹脂である。樹脂(C)としては、5-カルボキシビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-カルボキシメトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ジカルボキシビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ジ(カルボキシメトキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、8-カルボキシテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、8-カルボキシメトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、8,9-ジカルボキシテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、8,9-ジ(カルボキシメトキシカルボニル)テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン等のカルボキシル基含有ノルボルネン誘導体類；o-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、o-ヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチレン、m-ヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチレン、p-ヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチレン等のフェノール性水酸基含有芳香族ビニル化合物類；(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸等の不飽和カルボン酸類；前記樹脂(B)について例示した有橋式炭化水素骨格を有していてもよい不飽和カルボンのカルボキシル基含有エステル類等のカルボキシル基含有単量体に由来する繰返し単位を1種以上有するカルボキシル基含有付加重合系樹脂のほか、ノボラック樹脂等のフェノール性水酸基含有重縮合系樹脂等を挙げることができる。

【0252】これらの樹脂(C)のうち、カルボキシル基含有ノルボルネン誘導体類、不飽和カルボン酸類および有橋式炭化水素骨格を有していてもよい不飽和カルボンのカルボキシル基含有エステル類の群から選ばれるカルボキシル基含有単量体に由来する繰返し単位を1種

以上有する樹脂(以下、「樹脂(C1)」という。))等が好ましい。樹脂(C1)は、カルボキシル基含有ノルボルネン誘導体類、不飽和カルボン酸類および有橋式炭化水素骨格を有していてもよい不飽和カルボンのカルボキシル基含有エステル類に由来する繰返し単位以外の繰返し単位(以下、「他の繰返し単位(ii)」という。))を1種以上有することもできる。他の繰返し単位(ii)を与える単量体としては、例えば、前記樹脂

(B)について例示した他の繰返し単位(i)を与える単量体と同様の化合物等を挙げることができる。これらの他の繰返し単位(ii)のうち、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンやその誘導体、テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エンやその誘導体、有橋式炭化水素骨格を有する単官能性単量体、有橋式炭化水素骨格を有する多官能性単量体等の有橋式炭化水素骨格を有する単量体、前記式(14)で表される化合物に由来する単位等が好ましい。

【0253】樹脂(C1)において、カルボキシル基を含有する繰返し単位の含有率は、通常、10~100モル%、好ましくは20~100モル%である。樹脂

(C)のMwは、通常、1,000~150,000、好ましくは3,000~100,000である。また、樹脂(C)のMw/Mnは、通常、1~10、好ましくは1~5である。樹脂(C)は、フェノール性水酸基含有芳香族ビニル化合物類に由来する繰返し単位を含有する樹脂や、ノボラック樹脂のように、炭素-炭素不飽和結合を含有する場合、水素添加物として用いることもできる。この場合の水素添加率は、炭素-炭素不飽和結合の、通常、70%以下、好ましくは50%以下、さらに好ましくは40%以下である。この場合、水素添加率が70%を超えると、アルカリ可溶性樹脂のアルカリ現像液による現像特性が低下するおそれがある。本発明において、樹脂(C)は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

#### 【0254】—架橋剤(D)—

以下、架橋剤(D)について説明する。本発明における架橋剤(D)は、酸、例えば露光により生じた酸の存在下で、樹脂(C)を架橋しうる化合物である。架橋剤(D)としては、例えば、樹脂(C)との架橋反応性を有する1種以上の置換基(以下、「架橋性置換基」という。))を有する化合物を挙げることができる。前記架橋性置換基としては、例えば、グリシジルエーテル基、グリシジルエステル基、グリシジリアルミノ基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、ジメチルアミノメチル基、ジエチルアミノメチル基、ジメチロールアミノメチル基、ジエチロールアミノメチル基、モルホリノメチル基、アセトキシメチル基、ベンゾイロキシメチル基、ホルミル基、アセチル基、ビニル基、イソプロペニル基等を挙げることができる。

【0255】架橋剤(D)としては、例えば、ビスフェ

ノールA系エポキシ化合物、ビスフェノールF系エポキシ化合物、ビスフェノールS系エポキシ化合物、ノボラック樹脂系エポキシ化合物、レゾール樹脂系エポキシ化合物、ポリ(ヒドロキシスチレン)系エポキシ化合物、メチロール基含有メラミン化合物、メチロール基含有ベンゾグアナミン化合物、メチロール基含有尿素化合物、メチロール基含有フェノール化合物、アルコキシアルキル基含有メラミン化合物、アルコキシアルキル基含有ベンゾグアナミン化合物、アルコキシアルキル基含有尿素化合物、アルコキシアルキル基含有フェノール化合物、カルボキシメチル基含有メラミン樹脂、カルボキシメチル基含有ベンゾグアナミン樹脂、カルボキシメチル基含有尿素樹脂、カルボキシメチル基含有フェノール樹脂、カルボキシメチル基含有メラミン化合物、カルボキシメチル基含有ベンゾグアナミン化合物、カルボキシメチル基含有尿素化合物、カルボキシメチル基含有フェノール化合物等を挙げることができる。

【0256】これらの架橋剤(D)のうち、メチロール基含有フェノール化合物、メトキシメチル基含有メラミン化合物、メトキシメチル基含有フェノール化合物、メトキシメチル基含有グリコールウリル化合物、メトキシメチル基含有ウレア化合物およびアセトキシメチル基含有フェノール化合物が好ましく、さらに好ましくはメトキシメチル基含有メラミン化合物(例えばヘキサメトキシメチルメラミン等)、メトキシメチル基含有グリコールウリル化合物、メトキシメチル基含有ウレア化合物等である。メトキシメチル基含有メラミン化合物は、CYMEL300、CYMEL301、CYMEL303、CYMEL305(三井サイアナミッド(株)製)等の商品名で、メトキシメチル基含有グリコールウリル化合物はCYMEL1174(三井サイアナミッド(株)製)等の商品名で、またメトキシメチル基含有ウレア化合物は、MX290(三和ケミカル(株)製)等の商品名で市販されている。

【0257】架橋剤(D)としては、さらに、樹脂

(C)中の酸性官能基に前記架橋性置換基を導入し、架橋剤としての性質を付与した化合物も好適に使用することができる。その場合の架橋性官能基の導入率は、架橋性官能基や該基が導入される樹脂(C)の種類により一概には規定できないが、樹脂(C)中の全酸性官能基に対して、通常、5~60モル%、好ましくは10~50モル%、さらに好ましくは15~40モル%である。この場合、架橋性官能基の導入率が5モル%未満では、残膜率の低下、パターンの蛇行や膨潤等を来しやすくなる傾向があり、一方60モル%を超えると、現像性が悪化する傾向がある。

【0258】—添加剤—

本発明のネガ型感放射線性樹脂組成物には、必要に応じて、前記他の酸発生剤のほか、酸拡散制御剤、酸解離性基を有する脂環族添加剤、界面活性剤、増感剤等の各種

の添加剤を配合することができる。これらの酸拡散制御剤、酸解離性基を有する脂環族添加剤、界面活性剤、増感剤としては、例えば、前記ポジ型感放射線性樹脂組成物について例示した各成分と同様のものを挙げることができる。また、染料あるいは顔料を配合することにより、露光部の潜像を可視化させて、露光時のハレーションの影響を緩和でき、接着助剤を配合することにより、基板との接着性を改善することができる。さらに、前記以外の添加剤としては、前記樹脂(B)等の酸解離性基含有樹脂、ハレーション防止剤、保存安定化剤、消泡剤等を挙げることができる。

【0259】—組成—

以下に、本発明のネガ型感放射線性樹脂組成物における主な成分の使用量ないし配合量を示す。酸発生剤(A)と他の酸発生剤との合計使用量は、レジストとしての感度および現像性を確保する観点から、樹脂(C)100重量部に対して、通常、0.1~15重量部、好ましくは0.1~10重量部である。この場合、前記合計使用量が0.1重量部未満では、感度および現像性が低下する傾向があり、一方15重量部を超えると、放射線に対する透明性が低下して、矩形のレジストパターンを得られ難くなる傾向がある。また、架橋剤(D)の配合量は、樹脂(C)100重量部に対して、通常、5~95重量部、好ましくは15~85重量部、特に好ましくは20~75重量部である。この場合、架橋剤(D)の配合量が5重量部未満では、残膜率の低下、パターンの蛇行や膨潤等を来しやすくなる傾向があり、一方95重量部を超えると、現像性が低下する傾向がある。また、酸拡散制御剤の配合量は、樹脂(C)100重量部に対して、通常、15重量部以下、好ましくは10重量部以下、さらに好ましくは5重量部以下である。この場合、酸拡散制御剤の配合量が15重量部を超えると、レジストとしての感度や露光部の現像性が低下する傾向がある。なお、酸拡散制御剤の配合量が0.001重量部未満であると、プロセス条件によっては、レジストとしてのパターン形状や寸法忠実度が低下するおそれがある。また、脂環族添加剤の配合量は、樹脂(C)100重量部に対して、通常、50重量部以下、好ましくは30重量部以下である。この場合、脂環族添加剤の配合量が50重量部を超えると、レジストとしての耐熱性が低下する傾向がある。また、界面活性剤の配合量は、全酸発生剤成分と樹脂(C)との合計100重量部に対して、通常、2重量部以下である。また、増感剤の配合量は、感放射線性樹脂組成物中の全樹脂成分100重量部に対して、通常、50重量部以下、好ましくは30重量部以下である。本発明のネガ型感放射線性樹脂組成物は、特に化学増幅型ネガ型レジストとして有用である。

【0260】組成物溶液の調製

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物およびネガ型感放射線性樹脂組成物は、普通、その使用に際して、全固形

分濃度が、通常、5～50重量%、好ましくは10～25重量%となるように、溶剤に溶解したのち、例えば孔径0.2μm程度のフィルターでろ過することによって、組成物溶液として調製される。前記組成物溶液の調製に使用される溶剤としては、例えば、2-ブタノン、2-ペンタノン、3-メチル-2-ブタノン、2-ヘキサノン、4-メチル-2-ペンタノン、3-メチル-2-ペンタノン、3,3-ジメチル-2-ブタノン、2-ヘプタノン、2-オクタノン等の直鎖状もしくは分岐状のケトン類；シクロペンタノン、3-メチルシクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-メチルシクロヘキサノン、2,6-ジメチルシクロヘキサノン、イソホロン等の環状のケトン類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-*i*-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-*i*-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-*sec*-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-*t*-ブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシプロピオン酸-*n*-プロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸-*i*-プロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸-*n*-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸-*i*-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸-*sec*-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸-*t*-ブチル等の2-ヒドロキシプロピオン酸アルキル類；3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等の3-アルコキシプロピオン酸アルキル類のほか、

【0261】*n*-プロピルアルコール、*i*-プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*t*-ブチルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジ-*n*-プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ-*n*-ブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテル、トルエン、キシレン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-

ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、酢酸エチル、酢酸-*n*-プロピル、酢酸-*n*-ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、*N*-メチルピロリドン、*N*,*N*-ジメチルホルムアミド、*N*,*N*-ジメチルアセトアミド、ベンジルエチルエーテル、ジ-*n*-ヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、カプロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、しゅう酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、γ-ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等を挙げることができる。

【0262】これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができるが、就中、直鎖状もしくは分岐状のケトン類、環状のケトン類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、2-ヒドロキシプロピオン酸アルキル類、3-アルコキシプロピオン酸アルキル類等が好ましい。

#### 【0263】レジストパターンの形成方法

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物を用いた化学増幅型ポジ型レジストにおいては、露光により酸発生剤

(A)等から発生した酸の作用によって、樹脂(B)中の酸解離性基が解離して、酸性官能基、好ましくはカルボキシル基を生じ、その結果、レジストの露光部がアルカリ現像液に対して可溶性となり、該露光部がアルカリ現像液によって溶解、除去されて、ポジ型のレジストパターンが得られる。また、本発明のネガ型感放射線性樹脂組成物を用いた化学増幅型ポジ型レジストにおいては、露光により酸発生剤(A)等から発生した酸の作用によって、架橋剤(D)による樹脂(C)の架橋反応が生じ、その結果、レジストの露光部がアルカリ現像液に対して不溶性となり、未露光部がアルカリ現像液によって溶解、除去されて、ネガ型のレジストパターンが得られる。

【0264】本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物およびネガ型感放射線性樹脂組成物からレジストパターンを形成する際には、組成物溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布手段によって、例えば、シリコンウエハー、アルミニウムで被覆されたウエハー等の基板上に塗布することにより、レジスト被膜を形成し、場合により予め加熱処理(以下、「PB」という。)を行ったのち、所定のレジストパターンを形成するように該レジスト被膜に露光する。その際に使用される放射線としては、可視光線、紫外線、遠紫外線、X線、荷電粒子線等を適宜選定して使用されるが、特にArFエキシマレーザ(波長193nm)に代表される遠紫外線が好ましい。本発明においては、露光後に加熱処理(以

下、「PEB」という。)を行うことが好ましい。このPEBにより、樹脂(B)中の酸解離性基の解離反応および樹脂(C)の架橋反応が円滑に進行する。PEBの加熱条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成によって変わるが、通常、30~200℃、好ましくは50~170℃である。

【0265】本発明においては、感放射線性樹脂組成物の潜在能力を最大限に引き出すため、例えば特公平6-12452号公報等に開示されているように、使用される基板上に有機系あるいは無機系の反射防止膜を形成しておくこともでき、また環境雰囲気中に含まれる塩基性不純物等の影響を防止するため、例えば特開平5-188598号公報等に開示されているように、レジスト被膜上に保護膜を設けることもでき、あるいはこれらの技術を併用することもできる。次いで、露光されたレジスト被膜を現像することにより、所定のレジストパターンを形成する。現像に使用される現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、けい酸ナトリウム、メタけい酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、エチルジメチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、コリン、1,8-ジアザビシクロ-[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ-[4.3.0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物の少なくとも1種を溶解したアルカリ性水溶液が好ましい。前記アルカリ性水溶液の濃度は、通常、10重量%以下である。この場合、アルカリ性水溶液の濃度が10重量%を超えると、非露光部も現像液に溶解するおそれがあり好ましくない。

【0266】また、前記アルカリ性水溶液からなる現像液には、例えば有機溶媒を添加することもできる。前記有機溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、3-メチルシクロペンタノン、2,6-ジメチルシクロヘキサノン等の直鎖状、分岐状もしくは環状のケトン類；メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、i-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、1,4-ヘキサジオール、1,4-ヘキサジメチロール等のアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸i-アミル等のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類や、フェノール、アセトニルアセトン、ジメチルホルムアミド等を挙げることができる。これらの有機溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。有機溶媒の使用量は、アルカリ性水溶液に対して、100容量%以下が好ましい。この場合、有機溶媒

の使用量が100容量%を超えると、現像性が低下する傾向がある。また、アルカリ性水溶液からなる現像液には、界面活性剤等を適量添加することもできる。なお、アルカリ性水溶液からなる現像液で現像したのは、一般に、水で洗浄して乾燥する。

#### 【0267】

【発明の実施の形態】以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。ここで、部は、特記しない限り重量基準である。実施例および比較例における各測定・評価は、下記の要領で行った。

Mw：東ソー(株)製GPCカラム(G2000HXL 2本、G3000HXL 1本、G4000HXL 1本)を用い、流量1.0ミリリットル/分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度40℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した。

放射線透過率：組成物溶液を石英ガラス上にスピコートにより塗布し、90℃に保持したホットプレート上で60秒間PBを行って形成した膜厚1μmのレジスト被膜について、波長193nmにおける吸光度から、放射線透過率を算出して、遠紫外線領域における透明性の尺度とした。

感度：基板として、表面に膜厚520ÅのDeepUV30(ブルワー・サイエンス(BrewerScience)社製)膜を形成したシリコンウエハー(ARC)を用い、組成物溶液を、各基板上にスピコートにより塗布し、ホットプレート上にて、表2に示す条件でPBを行って形成した膜厚0.4μmのレジスト被膜に、(株)ニコン製ArFエキシマレーザー露光装置(レンズ開口数0.55、露光波長193nm)により、マスクパターンを介して露光した。その後、表2に示す条件でPEBを行ったのち、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(実施例1~6)または2.38×1/50%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(比較例1)により、25℃で1分間現像し、水洗し、乾燥して、ポジ型のレジストパターンを形成した。このとき、線幅0.18μmのライン・アンド・スペースパターン(1L1S)を1対1の線幅に形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量を感度とした。

【0268】解像度：最適露光量で解像される最小のレジストパターンの寸法を、解像度とした。

パターン形状：線幅0.20μmのライン・アンド・スペースパターン(1L1S)の方形状断面の下辺寸法L<sub>1</sub>と上辺寸法L<sub>2</sub>とを走査型電子顕微鏡により測定し、 $0.85 \leq L_2/L_1 \leq 1$ を満足し、かつパターン形状が裾を引いていない場合を、パターン形状が“良好”であるとし、 $0.85 > L_2/L_1$ の場合を、パターン形状が“テーパー状”とした。



保存安定性：調製後23℃で保存した組成物溶液を用い上記条件でレジスト被膜を形成して評価を行った際、調製直後の組成物溶液を用いた場合と比較して、■解像度およびパターン形状に変化が認められず、■感度の変化率が5%未満であり、かつ■調製直後の組成物溶液を用いたときと同じ条件で塗布および乾燥を行って形成したレジスト被膜の膜厚増加量が50Å未満であるという状態を保持している最長保存日数により、保存安定性を評価した。

【0269】〔酸発生剤(A)の合成〕

合成例1-1

還流冷却器および滴下ロートを備え、攪拌子を入れて十分窒素置換した容量2リットルの3つ口フラスコに、硫化ナトリウム9水和物84.5gとエタノール800ミリリットルを仕込み、加熱還流した。その後窒素気流下、同温度にてよく攪拌しつつ、滴下ロートより、2, 5-ジブromo-n-ヘキサン78gとエタノール100ミリリットルとの混合物を、1時間以上かけて徐々に滴下したのち、同温度にてさらに12時間攪拌を続けた。その後、ガスクロマトグラフィーにより反応終了を確認してから、反応混合物を室温まで冷却して、飽和食塩水2.5リットル中に注ぎ、n-ペンタン200ミリリットルで5回抽出した。その後、有機層を一緒にして、無水硫酸マグネシウム13gにより乾燥したのち、ビグラー管を備えた容量2リットルのナス型フラスコに移し、n-ペンタンを常圧蒸留して濃縮した。次いで、濃縮残渣に、メタノール930ミリリットル、ダングステン酸二ナトリウム2水和物0.37gを加え、氷浴により0℃に冷却したのち、同温度にてよく攪拌しつつ、滴下ロートより、31重量%過酸化水素水35.1gを1時間以上かけて徐々に滴下した。滴下終了後、同温度にてさらに2時間攪拌を続け、薄層クロマトグラフィーにより反応終了を確認してから、同温度にてよく攪拌しつつ、反応混合物に対して、飽和亜硫酸ナトリウム水溶液250ミリリットルを30分以上かけて滴下して、さらに1時間攪拌を続けた。その後、過酸化物の消失を確認してから、反応混合物をロータリーエバポレーターにより減圧濃縮して、大部分のメタノールを留去した。その後、水層をクロロホルム230ミリリットルで3回抽出し、有機層を一緒にして、飽和食塩水200ミリリットルで洗淨したのち、無水硫酸マグネシウム18gで乾燥した。その後、ロータリーエバポレーターにより減圧濃縮したのち、濃縮残渣を減圧蒸留して、2, 5-ヘキシレンスルホキシド32.3gを得た。

【0270】合成例1-2

十分乾燥した容量100ミリリットルのナス型フラスコに攪拌子を入れ、2, 6-ジメチルフェノール1.22gと五酸化二リン-メタンスルホン酸6.00gを仕込んで、氷浴により0℃に冷却して攪拌した。その後、反応混合物に対して、合成例1-1で得た2, 5-ヘキシ

レンスルホキシド1.52gを、5分以上かけて滴下し、同温度にて10分間攪拌したのち、氷浴を除去し、反応温度を45℃として、さらに4時間攪拌を続けた。その後、反応混合物を再度氷浴により0℃に冷却し、イオン交換水15ミリリットルおよび25重量%アンモニア水4.21gを順次滴下して、反応混合物のpHを7に調整したのち、氷浴を除去して、25℃にて1時間攪拌を続け、その後不溶成分をろ別した。次いで、得られたろ液に対して、別途ノナフルオロ-n-ブタンスルホン酸3.6g、25重量%アンモニア水0.87gおよびイオン交換水10ミリリットルを混合して調製したノナフルオロ-n-ブタンスルホン酸アンモニウム水溶液を室温にて加えて、25℃にて5時間攪拌を続けた。その後、生成した白色沈殿をろ別して、イオン交換水で洗淨し、さらにジエチルエーテルで十分洗淨したのち、沈殿を真空乾燥して、スルホニウムカチオンが前記式(5-4)で表される2, 5-ヘキシレン-(1-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルフェニル-4-イル)スルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート2.91gを得た。この化合物の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを、図1に示す。この化合物を、酸発生剤(A-1)とする。

【0271】合成例2

十分乾燥した容量100ミリリットルのナス型フラスコに攪拌子を入れ、1-n-ブトキシナフタレン3.00gと五酸化二リン-メタンスルホン酸8.9gを仕込んで、氷浴により0℃に冷却して攪拌した。その後、反応混合物に対して、合成例1-1で得た2, 5-ヘキシレンスルホキシド2.28gを5分以上かけて滴下し、同温度にて10分間攪拌したのち、氷浴を除去し、反応温度を45℃として、さらに4時間攪拌を続けた。その後、反応混合物を再度氷浴により0℃に冷却し、イオン交換水25ミリリットルおよび25重量%アンモニア水6.85gを順次滴下して、反応混合物のpHを7に調整したのち、氷浴を除去して、25℃にて1時間攪拌を続け、その後不溶成分をろ別した。次いで、得られたろ液に対して、別途ノナフルオロ-n-ブタンスルホン酸5.39g、25重量%アンモニア水1.30gおよびイオン交換水15ミリリットルを混合して調製したノナフルオロ-n-ブタンスルホン酸アンモニウム水溶液を室温にて加えて、25℃にて5時間攪拌を続けた。その後、生成した白色沈殿をろ別して、イオン交換水で十分洗淨したのち、沈殿を真空乾燥して、スルホニウムカチオンが前記式(1-24)で表される2, 5-ヘキシレン-(1-n-ブトキシナフタ-4-イル)スルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート4.15gを得た。この化合物の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを、図2に示す。この化合物を、酸発生剤(A-2)とする。

【0272】合成例3-1

滴下ロートを備え、十分乾燥した容量500ミリリットルのナス型フラスコに攪拌子を入れ、2-ノルボルナン

メタノール10g、乾燥ジクロロメタン150ミリリットルおよびトリエチルアミン24gを仕込み、氷浴により0℃に冷却して攪拌した。その後同温度にて、反応混合物にメタンスルホニルクロリド12gを15分以上かけて滴下し、同温度にて20分間攪拌したのち、氷浴を除去して、25℃にて1時間攪拌を続けた。その後、薄層クロマトグラフィーにより反応終了を確認してから、反応混合物を再度氷浴により0℃に冷却し、激しく攪拌しつつ、氷80gと1M塩酸70ミリリットルを加えて、さらに10分間攪拌したのち、有機層を分離した。その後、水層をジクロロメタン80ミリリットルで2回抽出し、有機層を一緒にして、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液120ミリリットルで洗浄し、さらに飽和食塩水170ミリリットルで洗浄したのち、無水硫酸マグネシウム11gで乾燥した。その後、ロータリーエバポレーターにより減圧濃縮したのち、濃縮残渣を減圧蒸留して、ノルボルナン-2-メシルメチル17gを得た。

【0273】次いで、還流冷却器を備え、攪拌子を入れた容量1リットルのナス型フラスコに、ノルボルナン-2-メシルメチル17g、1-ナフトール11g、無水炭酸カリウム30gおよびN,N-ジメチルホルムアミド500ミリリットルを仕込み、135℃にて3時間攪拌を続けた。その後、薄層クロマトグラフィーにより反応終了を確認してから、反応混合物を25℃まで冷却し、飽和食塩水3リットルを注いだのち、水層をn-ヘキサン250ミリリットルで5回抽出した。その後、有機層を一緒にして、飽和食塩水300ミリリットルで洗浄したのち、無水硫酸マグネシウム15gで乾燥した。その後、ロータリーエバポレーターにより減圧濃縮したのち、濃縮残渣をカラムクロマトグラフィーにより精製して、1-(2-ノルボルニルメトキシ)ナフタレン12.6gを得た。

#### 【0274】合成例3-2

十分乾燥した容量100ミリリットルのナス型フラスコに攪拌子を入れ、合成例3-1で得た1-(2-ノルボルニルメトキシ)ナフタレン2.52gと五酸化二リン-メタンスルホン酸6.00gを仕込んで、氷浴により0℃に冷却して攪拌した。その後、反応混合物に対して、テトラメチレンスルホキド1.20gを5分以上かけて滴下し、同温度にて20分間攪拌したのち、氷浴を除去し、反応温度を25℃として、さらに1時間攪拌を続けた。その後、反応混合物を再度氷浴により0℃に冷却し、イオン交換水20ミリリットルおよび25重量%アンモニア水4.21gを順次滴下して、反応混合物のpHを7に調整したのち、氷浴を除去して、25℃にて1時間攪拌を続け、その後不溶成分をろ別した。次いで、得られたろ液に対して、別途ノナフルオローn-ブタンズルホン酸3.60g、25重量%アンモニア水0.87gおよびイオン交換水10ミリリットルを混合して調製したノナフルオローn-ブタンズルホン酸アン

モニウム水溶液を室温にて加えて、25℃にて5時間攪拌を続けた。その後、生成した白色沈殿をろ別して、イオン交換水で洗浄し、さらにn-ヘキサンで十分洗浄したのち、沈殿を真空乾燥して、スルホニウムカチオンが前記式(1-27)で表される1,4-ブチレン[1-(2-ノルボルニルメトキシ)ナフタ-4-イル]スルホニウムノナフルオローn-ブタンズルホネート3.17gを得た。この化合物の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを、図3に示す。この化合物を、酸発生剤(A-3)とする。

#### 【0275】合成例4-1

容量500ミリリットルのナス型フラスコに攪拌子を入れ、10重量%のパラジウムを含むカーボンブラック1g、5-ノルボルネン-2-エキソ-3-エキソジメタノール10g、メタノール260ミリリットルおよびギ酸アンモニウム17.5gを仕込み、室温にて3時間攪拌したのち、反応混合物をセライトを敷いたガラスフィルターを用いて吸引ろ過し、さらにろ過残渣を酢酸エチル100ミリリットルで洗浄した。その後、ろ液と洗液を一緒にして、ロータリーエバポレーターにより減圧濃縮したのち、濃縮残渣を減圧乾燥して、ノルボルナン-2,3-ジメタノール10gを得た。

#### 【0276】合成例4-2

滴下ロートを備え、十分乾燥した容量500ミリリットルのナス型フラスコに攪拌子を入れ、合成例4-1で得たノルボルナン-2,3-ジメタノール9g、乾燥ジクロロメタン300ミリリットルおよびトリエチルアミン17.5gを仕込み、氷浴により0℃に冷却して攪拌した。その後同温度にて、反応混合物にメタンスルホニルクロリド15.8gを20分以上かけて滴下し、同温度にて20分間攪拌したのち、氷浴を除去して、25℃にて2時間攪拌を続けた。その後、薄層クロマトグラフィーにより反応終了を確認してから、反応混合物を再度氷浴により0℃に冷却し、激しく攪拌しつつ、氷100gと1M塩酸100ミリリットルを加えて、さらに10分間攪拌したのち、有機層を分離した。その後、水層をジクロロメタン100ミリリットルで2回抽出し、有機層を一緒にして、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液150ミリリットルで洗浄し、さらに飽和食塩水200ミリリットルで洗浄したのち、無水硫酸マグネシウム20gで乾燥した。その後、ロータリーエバポレーターにより減圧濃縮したのち、濃縮残渣を減圧蒸留して、ノルボルナン-2,3-ジ(メシルメチル)17.4gを得た。

#### 【0277】合成例4-3

還流冷却器および滴下ロートを備え、攪拌子を入れて十分窒素置換した容量500ミリリットルの3つ口フラスコに、硫化ナトリウム9水和物16.1gとN-メチルピロリドン200ミリリットルを仕込み、110℃に加熱した。その後窒素気流下、同温度にてよく攪拌しつつ、滴下ルートより、合成例4-2で得たノルボルナン-2,3-ジ(メシルメチル)17.4gをN-メチル



ピロリドン150ミリリットルに溶解した溶液を、1.5時間以上かけて徐々に滴下したのち、同温度にてさらに10時間攪拌を続けた。その後、薄層クロマトグラフィーにより反応終了を確認してから、反応混合物を室温まで冷却して、飽和食塩水700ミリリットル中に注ぎ、*n*-ヘキサン150ミリリットルで4回抽出した。その後、有機層を一緒にして、飽和食塩水200ミリリットルで洗浄して、無水硫酸マグネシウム15gにより乾燥したのち、ロータリーエバポレーターにより減圧濃縮した。

【0278】次いで、濃縮残渣を、滴下ロートを備え、攪拌子を入れた容量500ミリリットルのナス型フラスコに移し、メタノール250ミリリットルとダングステン酸二ナトリウム2水和物0.11gを加え、氷浴により0℃に冷却したのち、同温度にてよく攪拌しつつ、滴下ロートより、31重量%過酸化水素水7.3gを20分以上かけて滴下した。滴下終了後、同温度にてさらに1時間攪拌を続け、薄層クロマトグラフィーにより反応終了を確認してから、同温度にてよく攪拌しつつ、反応混合物に対して、飽和亜硫酸ナトリウム水溶液150ミリリットルを30分以上かけて滴下して、さらに1時間攪拌を続けた。その後、過酸化物の消失を確認してから、反応混合物をロータリーエバポレーターにより減圧濃縮して、大部分のメタノールを留去した。その後、水層をクロロホルム100ミリリットルで3回抽出し、有機層を一緒にして、飽和食塩水150ミリリットルで洗浄したのち、無水硫酸マグネシウム14gで乾燥した。その後、ロータリーエバポレーターにより減圧濃縮したのち、蒸留残渣をカラムクロマトグラフィー（シリカゲル充填、展開液：酢酸エチル）により精製して、対応す

#### 【0279】合成例4-4

十分乾燥した容量50ミリリットルのナス型フラスコに攪拌子を入れ、1-*n*-ブトキシナフタレン1.00gと五酸化二リン-メタンスルホン酸3.00gを仕込んで、氷浴により0℃に冷却して攪拌した。その後、反応混合物に対して、合成例4-3で得たノルボルナン-2,3-ジメチレンスルホキシド0.94gを、5分以上かけて滴下し、同温度にて20分間攪拌したのち、氷浴を除去し、反応温度を25℃として、さらに1時間攪拌を続けた。その後、反応混合物を再度氷浴により0℃に冷却し、イオン交換水15ミリリットルおよび25重量%アンモニア水2.12gを順次滴下して、反応混合物のpHを7に調整したのち、氷浴を除去して、25℃にて1時間攪拌を続け、その後不溶成分をろ別した。次いで、得られたろ液に対して、別途ノナフルオロー*n*-ブタンスルホン酸1.80、25重量%アンモニア水0.435gおよびイオン交換水7ミリリットルを混合して調製したノナフルオロー*n*-ブタンスルホン酸アン

モニウム水溶液を室温にて加えて、25℃にて5時間攪拌を続けた。その後、生成した白色沈殿をろ別して、イオン交換水で洗浄し、さらに*n*-ヘキサンで十分洗浄したのち、沈殿を真空乾燥して、スルホニウムカチオンが前記式(4-21)で表されるノナフルオロー*n*-ブタンスルホネート0.585gを得た。この化合物の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを、図4に示す。この化合物を、酸発生剤(A-4)とする。

#### 【0280】〔樹脂(B)の製造〕

##### 10 合成例5

ノルボルネン4.5g、無水マレイン酸9g、8-ヒドロキシテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカー3-エン14gおよびメタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル22gをテトラヒドロフラン50gに溶解して均一溶液とし、窒素を30分間吹き込んだのち、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル3g加えて、65℃に加熱した。その後、同温度にて6時間攪拌して重合した。重合終了後、反応溶液を室温まで冷却し、テトラヒドロフラン50gを加えて希釈したのち、*n*-ヘキサン1,000ミリリットル中に投入して、樹脂を白色の粉体として析出させて、回収した。この樹脂は、ノルボルネン、無水マレイン酸、8-ヒドロキシテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカー3-エンおよびメタクリル酸2-メチル-2-アダマンチルの共重合モル比が15/30/25/30、Mwが6,600の共重合体であった。この樹脂を、樹脂(B-1)とする。

##### 【0281】合成例6

5-(2-ノルボルニル-2-*n*-プロポキシカルボニル)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン15g、無水マレイン酸8g、8-ヒドロキシテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカー3-エン14.5gおよびアクリル酸3-ヒドロキシアダマンチル12gをテトラヒドロフラン50gに溶解して均一溶液とし、窒素を30分間吹き込んだのち、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル2.6g加えて、65℃に加熱した。その後、同温度にて6時間攪拌して重合した。重合終了後、反応溶液を室温まで冷却し、テトラヒドロフラン50gを加えて希釈したのち、*n*-ヘキサン1,000ミリリットル中に投入して、樹脂を白色の粉体として析出させて、回収した。この樹脂は、5-(2-ノルボルニル-2-*n*-プロポキシカルボニル)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、無水マレイン酸、8-ヒドロキシテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカー3-エンおよびアクリル酸3-ヒドロキシー1-アダマンチルの共重合モル比が20/30/30/20、Mwが6,800の共重合体であった。この樹脂を、樹脂(B-2)とする。

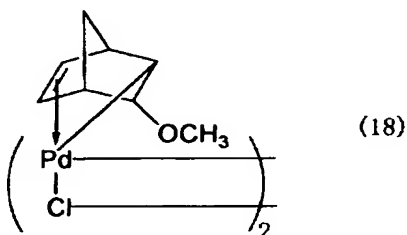
##### 【0282】合成例7

50 窒素置換した容量100ミリリットルの耐圧重合瓶中

で、ノルボルネン 5 g、5-*t*-ブトキシカルボニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン 5 g および 5-[2-ヒドロキシ-2,2-ジ(トリフルオロメチル)エチル]ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン 5 g を 1,2-ジクロロエタン 15 ミリリットルに溶解して均一溶液とした。その後、下記式(18)で表される Pd 錯体 27 mg およびヘキサフルオロアンチモン酸銀 40 mg を 1,2-ジクロロエタン 1 ミリリットルに溶解して調製した触媒溶液を加え、30℃で6時間重合した。重合終了後、反応溶液を室温まで冷却したのち、多量のメタノール中に投入して、樹脂を白色の粉体として析出させて、回収した。この樹脂は、ノルボルネン 5 g、5-*t*-ブトキシカルボニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン および 5-[2-ヒドロキシ-2,2-ジ(トリフルオロメチル)エチル]ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンの共重合モル比が 30/40/30、M<sub>w</sub>が 5,800 の共重合体であった。この樹脂を、樹脂(B-3)とする。

【0283】

【化132】

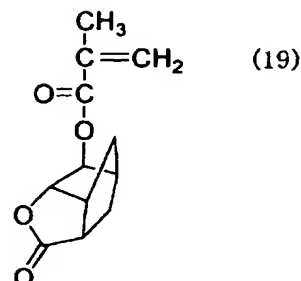


【0284】合成例8

下記式(19)で表される化合物 14.5 g、メタクリル酸 2-メチル-2-アダマンチル 20.5 g および アクリル酸 3-ヒドロキシ-1-アダマンチル 14.5 g をテトラヒドロフラン 50 g に溶解して均一溶液とし、窒素を 30 分間吹き込んだのち、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル 2 g 加えて、65℃に加熱した。その後、同温度にて6時間攪拌して重合した。重合終了後、反応溶液を室温まで冷却し、テトラヒドロフラン 50 g を加えて希釈したのち、*n*-ヘキサン 1,000 ミリリットル中に投入して、樹脂を白色の粉体として析出させて、回収した。この樹脂は、式(19)で表される化合物、メタクリル酸 2-メチル-2-アダマンチル および アクリル酸 3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの共重合モル比が 30/40/30、M<sub>w</sub>が 5,900 の共重合体であった。この樹脂を、樹脂(B-4)とする。

【0285】

【化133】



10 【0286】合成例9

5-カルボキシビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン 29.2 g および無水マレイン酸 20.8 g をテトラヒドロフラン 50 g に溶解して均一溶液とし、窒素を 30 分間吹き込んだのち、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル 4.1 g 加えて、65℃に加熱した。その後、同温度にて6時間攪拌して重合した。重合終了後、反応溶液を室温まで冷却し、テトラヒドロフラン 50 g を加えて希釈したのち、*n*-ヘキサン 1,000 ミリリットル中に投入して、樹脂を白色の粉体として析出させて、回収した。この樹脂は、5-カルボキシビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン および無水マレイン酸の共重合モル比が 50/50、M<sub>w</sub>が 3,000 の共重合体であった。この樹脂を、樹脂(B-5)とする。

【0287】実施例1~7および比較例1

表1(但し、部は重量基準である。)に示す成分からなる各組成物溶液について、各種評価を行った。評価結果を、表3に示す。表1における酸発生剤(A-1)~(A-4)および樹脂(B-1)~(B-5)以外の成分は、下記の通りである。

30 他<sub>1</sub>の酸発生剤

a-1: トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート

a-2: ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート

a-3: ノナフルオロ-*n*-ブタンスルホニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボジイミド

【0288】酸拡散制御剤

α-1: トリ-*n*-オクチルアミン

40 α-2: ジシクロヘキシルメチルアミン

α-3: 3-ピペリジノ-1,2-プロパンジオール

α-4: *N*-*t*-ブトキシカルボニルジシクロヘキシルアミン

α-5: *N*-*t*-ブトキシカルボニル-2-フェニルベンズイミダゾール

他<sub>2</sub>の添加剤

β-1: デオキシコール酸 *t*-ブチル

β-2: 1,3-アダマンタンジカルボン酸ジ-*t*-ブチル

50 β-3: デオキシコール酸 *t*-ブトキシカルボニルメチ

ル

\*テート

溶剤

$\gamma$ -4: 3-エトキシプロピオン酸エチル

$\gamma$ -1: 2-ヘプタノン

【0289】

$\gamma$ -2: シクロヘキサノン

【表1】

$\gamma$ -3: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセ\*

表 1

	酸発生剤(A) (部)	樹脂(B) (部)	酸拡散抑制剤 (部)	他の添加剤 (部)	溶 剤 (部)
実施例1	A-2 (3.0)	B-1 (90)	$\alpha$ -4 (0.30)	$\beta$ -1 (10)	$\gamma$ -1 (430) $\gamma$ -2 (100)
実施例2	A-3 (2.5)	B-2 (90)	$\alpha$ -5 (0.17)	$\beta$ -2 (10)	$\gamma$ -1 (430) $\gamma$ -4 (100)
実施例3	A-4 (3.0)	B-3 (90)	$\alpha$ -3 (0.25)	$\beta$ -3 (10)	$\gamma$ -3 (530)
実施例4	A-2 (3.0) a-2 (2.0)	B-4 (90)	$\alpha$ -2 (0.08)	$\beta$ -3 (10)	$\gamma$ -3 (430) $\gamma$ -2 (100)
実施例5	A-1 (3.5)	B-5 (90)	$\alpha$ -5 (0.20)	$\beta$ -3 (10)	$\gamma$ -1 (430) $\gamma$ -2 (100)
実施例6	A-3 (2.0) a-3 (2.5)	B-2 (90)	$\alpha$ -4 (0.16)	$\beta$ -3 (10)	$\gamma$ -4 (530)
実施例7	A-2 (3.0)	B-5 (90)	$\alpha$ -3 (0.20)	$\beta$ -3 (10)	$\gamma$ -3 (530)
比較例1	a-1 (3.0)	B-5 (90)	$\alpha$ -5 (0.20)	$\beta$ -3 (10)	$\gamma$ -1 (430) $\gamma$ -2 (100)

【0290】

※ ※【表2】

表 2

	レジスト被膜 の膜厚( $\mu$ m)	基板	P B		PEB	
			温度(℃)	時間(秒)	温度(℃)	時間(秒)
実施例1	0.4	ARC	130	90	140	90
実施例2	0.4	ARC	130	90	140	90
実施例3	0.4	ARC	130	90	140	90
実施例4	0.4	ARC	130	90	140	90
実施例5	0.4	ARC	130	90	140	90
実施例6	0.4	ARC	130	90	140	90
実施例7	0.4	ARC	130	90	140	90
比較例1	0.4	ARC	130	90	140	90

【0291】

【表3】

表 3

	放射線透過率 (193nm, %)	感 度 (J/m <sup>2</sup> )	解像度 (μm)	パターン形状	保存安定性
実施例1	67	80	0.15	良好	70日以上
実施例2	70	81	0.15	良好	70日以上
実施例3	69	83	0.15	良好	70日以上
実施例4	70	79	0.15	良好	70日以上
実施例5	72	76	0.15	良好	70日以上
実施例6	71	81	0.15	良好	70日以上
実施例7	72	78	0.15	良好	70日以上
比較例1	50	82	0.16	テーパー状	30日以下

【0292】

【発明の効果】本発明の酸発生剤（A1）、酸発生剤（A2）、酸発生剤（A4）、酸発生剤（A5）、酸発生剤（A6）および酸発生剤（A7）は、特に、ポジ型およびネガ型の感放射線性樹脂組成物における感放射線性酸発生剤として極めて有用である。本発明のポジ型およびネガ型の感放射線性樹脂組成物は、活性放射線、特にArFエキシマレーザー（波長193nm）に代表される遠紫外線に感応する化学増幅型レジストとして、放射線に対する透明性が高く、感度、解像度がともに優れるとともに、組成物溶液としての保存時に暗反応や異物の発生を来たすことがなく、しかもパターン形状等のレ

ジストとしての基本物性に優れており、今後さらに微細化が進行すると予想される半導体素子の製造に極めて好適に使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】合成例1-2で得た酸発生剤（A-1）の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを示す図である。

【図2】合成例2で得た酸発生剤（A-2）の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを示す図である。

【図3】合成例3-2で得た酸発生剤（A-3）の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを示す図である。

【図4】合成例4-4で得た酸発生剤（A-4）の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを示す図である。

【図1】

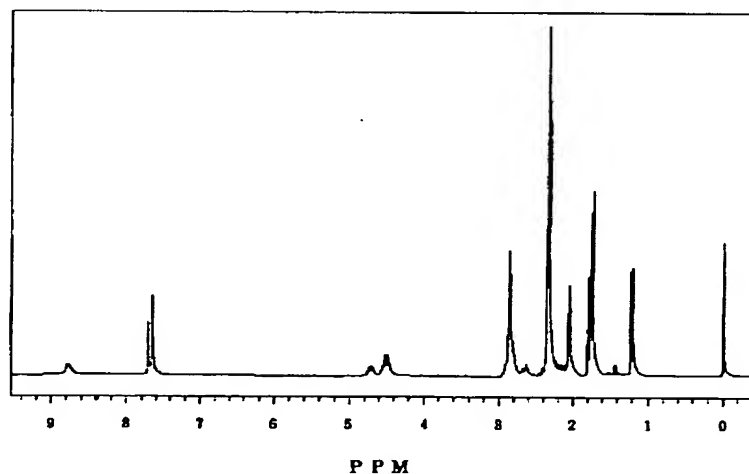
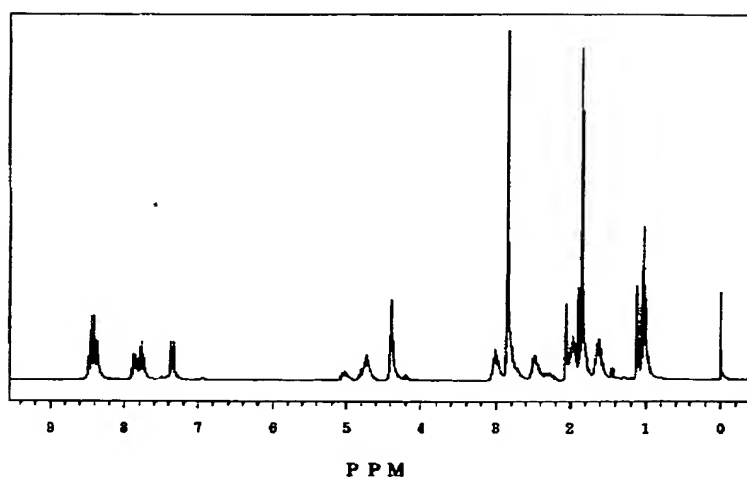


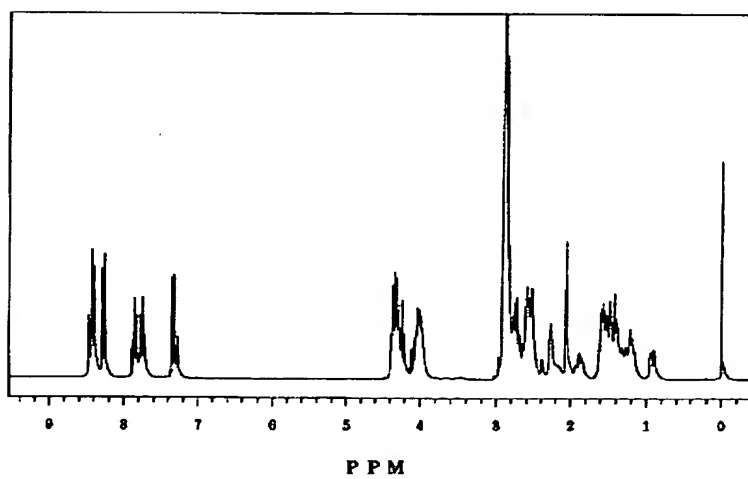
図 1

【图2】



2

【图3】



3

【図4】

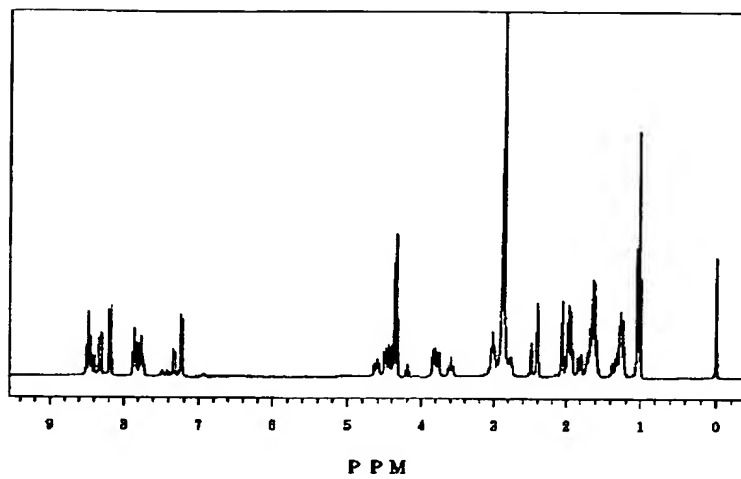


図 4

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テマコード (参考)
H 0 1 L 21/027		C 0 7 D 333/16	
// C 0 7 D 333/16		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R
(72) 発明者 石井 寛之		(72) 発明者 梶田 徹	
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ		東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ	
エスアール株式会社内		エスアール株式会社内	
(72) 発明者 片岡 敦子		Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA03 AA11 AB16	
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ		AC04 AC08 AD01 AD03 BE07	
エスアール株式会社内		BE10 BG00 CB41 CC17	
		4C023 BA07	
		4J002 BG071 BK001 EV306 FD200	
		FD206 GP03	